ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 20 Avril 1899

Section de Chimie et Toxicologie

COMPOSÉS ENDOTHERMIQUES ET EXOTHERMIQUES

PAR

M. MARCEL DELÉPINE

Docteur ès sciences, Pharmacien de 1re classe



COULOMMIERS

IMPRIMERIE PAUL BRODARD

1899

COMPOSÉS ENDOTHERMIQUES ET EXOTHERMIQUES

COULOMMIERS
Imprimerie Paul BRODARD.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 20 Avril 1899

Section de Chimie et Toxicologie

COMPOSÉS ENDOTHERMIQUES ET EXOTHERMIQUES

PAR

M. MARCEL DELÉPINE

Docteur ès sciences, Pharmacien de 1re classe



COULOMMIERS

IMPRIMERIE PAUL BRODARD

1899

JURY

MM. Riche, Président.

Jungfleisch, Le Roux, Bouchardat, Moissan, Villiers-Moriamé, Massol — Juges titulaires.

MM. Prunier, Leidié, Gautier, Ouvrard — Juges suppléants.

CANDIDATS

MM. Bélugou;
Causse;
Cauro;
Charon;
Cousin;
Delépine;
Fonzes-Diacon;
Guerbet;
Imbert;
Lebeau;
Lefèvre;
Moureu;
Mourlot;
Tassilly.

COMPOSÉS
ENDOTHERMIQUES ET EXOTHERMIQUES



INTRODUCTION

Les mots exothermique et endothermique ont été créés par M. Berthelot. Ils s'appliquent aux corps et aux réactions : on dit d'un corps composé qu'il est exothermique si sa formation à partir des éléments a dégagé de la chaleur; on dit qu'il est endothermique si cette formation en a, au contraire, absorbé; de même, si une réaction entre plusieurs corps a dégagé de la chaleur, on dit que cette réaction est exothermique; elle est, au contraire, endothermique, si elle a absorbé de la chaleur. On partage donc ainsi les corps et les réactions en deux grands groupes.

Nous devons ici ne nous occuper que des composés exothermiques et des composés endothermiques; nous devrions donc laisser de côté les réactions, mais cela n'est pas possible, attendu que la formation de tout composé constitue une réaction, tantôt à partir de ses éléments, tantôt à partir de systèmes complexes dont les réactions sont ordonnées pour donner finalement le composé. Aussi

ferons-nous l'étude de la réaction chimique autant qu'il sera nécessaire pour l'étude des composés exothermiques et endothermiqnes. Voici le plan adopté :

Chapitre I. *De la réaction chimique et de la chaleur dégagée dans les réactions.* — On définit la réaction chimique et on y expose ce qu'il faut entendre par chaleur de formation; comme la grandeur de la chaleur de formation n'est pas constante, on y étudie la nature de ses variations. Ces notions dépendent du principe de l'état initial et de l'état final; ce principe se trouve donc exposé dans ce chapitre. On se familiarisera ainsi avec les notions générales nécessaires pour aborder l'étude proprement dite des composés.

Chapitre II. *Composés exothermiques.* — On examine successivement les circonstances de la formation de ces composés; la nécessité de travaux préliminaires et la cause de cette nécessité sont étudiées : ici trouvent place la théorie ciuétique des gaz et les hypothèses admises sur la constitution de la matière, particulièrement propres à nous éclairer sur la nécessité et la nature des travaux préliminaires. Ensuite sont étudiées les circonstances qui accompagnent la formation des composés exothermiques, et finalement leurs propriétés : stabilité, décomposition.

Chapitre III. *Composés endothermiques.* — Le plan est presque le même qu'au chapitre précédent; là aussi la théorie cinétique vient heureusement en aide à l'esprit pour concevoir la possibilité de l'existence de tels composés et la nécessité de travaux préliminaires pour les détruire. L'étude du choc y prend quelque place en raison des remarquables travaux que M. Berthelot a faits sur ce sujet; de même, l'acétylène revient souvent en question parce que c'est le corps endothermique qui a été le mieux étudié et qu'il est susceptible de donner lieu à des considérations d'une haute importance développées également par M. Berthelot : telles sont les circonstances de

sa formation, de sa destruction, les notions relatives à l'élément carbone, etc. Ces considérations appuyées sur l'expérience jouent un si grand rôle qu'il eût été impardonnable de les passer sous silence.

Chapitre IV. *De la dissociation.* — Une propriété commune à certains composés exothermiques ou endothermiques est d'offrir à certaines températures le phénomène de la dissociation. L'étude de ce phénomène s'imposait donc et un chapitre lui a été réservé. On s'y familiarise avec la notion de vitesse et surtout avec la notion exacte de ce qui se passe dans les combinaisons fortement exothermiques, lesquelles, comme la formation de l'eau, ne sont complètes qu'en apparence et parce que le milieu extérieur intervient.

Chapitre V. *De la possibilité des réactions.* — L'étude de la dissociation permet de la rattacher aux phénomènes réversibles. En appliquant à la dissociation les principes de la Thermodynamique et, par extension, en appliquant ces principes aux réactions non réversibles, on peut établir les conditions théoriques relatives à la possibilité des réactions. Nous ne ferons qu'aborder cette question, dont l'étude nécessite une foule de données expérimentales qui nous font encore défaut. Mais on peut cependant en tirer des conséquences applicables directement à l'étude des composés endothermiques et exothermiques.

Le peu de renvois bibliographiques que l'on trouvera ici tient à ce que les exemples cités sont connus de tous les chimistes : il serait évidemment oiseux de citer les mémoires originaux où se trouvent exposés les travaux sur le chlorure d'azote, l'acétylène, l'eau, l'acide chlorhydrique ou autres, chacun ayant présent à l'esprit les propriétés de tels corps, lesquelles se trouvent mentionnées dans les traités de chimie les plus élémentaires.

Quant aux interprétations des faits, il m'a suffi de me remémorer les belles leçons que j'ai entendues au Collège

de France de la bouche du maître de la Thermochimie, M. Berthelot, et de puiser à pleines mains dans ses publications pour y trouver tout ce qui m'était nécessaire : principalement dans l'*Essai de mécanique chimique*, la *Thermochimie*, la *Force des matières explosives*. On trouvera les considérations tirées de la théorie cinétique des gaz ou tirées de la vitesse des réactions dans les *Théories modernes de la chimie* de Lothar Meyer et le *Traité de chimie générale* d'Ostwald.

CHAPITRE I

De la réaction chimique et de la chaleur dégagée dans les réactions.

Combinaison. — Décomposition. — Analyse. — Synthèse. — Chaleur dégagée dans les réactions. — Principe de l'état initial et de l'état final. — Variation de la chaleur dégagée avec les changements d'état et la température.

Combinaison. — Quand deux corps simples ou composés se réunissent pour former un troisième corps unique et homogène doué de propriétés physiques et chimiques définies, distinctes de celles des corps composants simplement mélangés, il y a combinaison chimique.

Décomposition. — Quand un corps composé est détruit, soit en ses éléments, soit en nouveaux corps composés, il y a décomposition chimique.

Double décomposition. — Enfin un système complexe peut se transformer en un autre système complexe dans lequel les atomes ont pris un arrangement nouveau par suite de permutations effectuées de molécules à molécules. Le cas le plus fréquent est celui de la double décomposition proprement dite où deux composés sont remplacés par deux autres, mais le terme de double décomposition peut aussi s'appliquer aux décompositions effectuées entre un nombre quelconque de molécules.

Combinaison, décomposition, double décomposition sont les modes de la réaction chimique.

Quand la combinaison a lieu à partir des éléments, on lui donne le nom de *synthèse*; l'*analyse* est l'opération inverse du passage d'une combinaison à ses éléments. Remarquons ici

que ces formes simples de la réaction chimique sont, en vérité, des doubles décompositions, attendu que dans l'état actuel nous ne manions pas les atomes isolés, mais seulement les molécules généralement constituées par une réunion d'atomes. D'après les théories modernes, nous ne devons pas formuler la synthèse de HCl ou de H^2O par les équations

$$H + Cl = HCl \quad \text{et} \quad H^2 + O = H^2O,$$

mais

$$H.H + Cl.Cl = 2H.Cl \quad \text{et} \quad H.H + O.O + H.H = 2H.O.H,$$

ou encore

$$\frac{H.H}{Cl.Cl} = \frac{H}{Cl}\Big|\frac{H}{Cl} \quad \text{et} \quad \frac{H.H. + H.H}{O.O} = \frac{H^2}{O}\Big|\frac{H^2}{O}.$$

Cette dernière façon d'écrire exprime que la réaction a lieu par permutation d'un atome au-dessous du trait horizontal avec un ou deux atomes situés au-dessus de ce trait pour constituer deux nouvelles molécules séparées par le trait vertical. En réalité, il a fallu un échange des atomes d'une molécule à l'autre. Il y a double décomposition au même titre que dans l'action de l'acide iodhydrique sur le chlorure d'argent :

$$\frac{H.I}{Cl.Ag} = \frac{H}{Cl}\Big|\frac{I}{Ag}.$$

La différence réside, en ce que, dans la synthèse, les molécules primitives sont composées d'atomes identiques et non d'atomes différents.

De même, la décomposition de l'acide iodhydrique en ses éléments doit être formulée :

$$\frac{H.I}{H.I} = \frac{H}{H}\Big|\frac{I}{I} \quad \text{ou} \quad 2HI = H.H + I.I$$

et non pas $HI = H + I$. C'est aussi une double décomposition.

Ces notions sont celles que l'on développe pour établir la nécessité d'écrire la molécule d'hydrogène H^2 et non H, d'après la définition même de l'atome. S'il est utile d'y insister, c'est qu'il y aura quelquefois lieu d'y faire appel.

Ainsi donc, synthèse et analyse peuvent être considérées comme doubles décompositions.

Toute réaction chimique donne lieu, outre les changements

survenus dans les propriétés de la matière, à des phénomènes simultanés, ou mécaniques, ou calorifiques, ou lumineux, ou électriques ou à plusieurs de ces effets à la fois. Ces effets sont d'ailleurs susceptibles d'équivalence, ils sont transformables les uns dans les autres et, partant, on peut les ramener à un seul dont il ne restera plus qu'à définir l'unité : on a l'habitude de les rapporter à l'unité de chaleur ou *Calorie*, c'est-à-dire à la quantité de chaleur nécessaire pour porter un kilogramme d'eau de 0° à 1°; on désigne cette unité par les lettres C ou Cal; on emploie aussi une unité 1000 fois plus faible, que l'on écrit c. ou cal. On exprime donc, en général, qu'une réaction dégage ou absorbe tant de Calories.

On dit d'un composé qu'il est *exothermique* lorsque sa formation dans l'état actuel à partir de ses éléments, pris également dans l'état actuel, dégage une quantité de chaleur positive. On dit qu'il est *endothermique* si cette formation en absorbe.

Le plus souvent, on écrit les formules thermochimiques en faisant suivre les symboles des matières employées ou formées de l'indication de l'état sous lequel on les prend. Exemples :

$$\text{Cl gaz} + \text{H gaz} = \text{HCl gaz} + 22^{\text{Cal}} \text{ ou } 22000^{\text{cal}}$$
$$\text{H}^2\text{gaz} + \text{O gaz} = \text{H}^2\text{O liq} + 69^{\text{Cal}}$$
$$2\text{C diamant} + \text{H}^2 \text{ gaz} = \text{C}^2\text{H}^2 \text{ gaz} - 58^{\text{Cal}},1$$
$$\text{Br liq.} + \text{H gaz} = \text{HBr gaz} + 8^{\text{Cal}},6.$$

Ainsi que nous l'avons fait remarquer, ces équations, rapportées à l'unité de molécule du composé, s'exprimeraient plus exactement de la façon suivante :

$$\text{Cl}^2 \text{ gaz} + \text{H}^2 \text{ gaz} = 2\text{HCl gaz} + 2 \times 22^{\text{Cal}}$$
$$2\text{H}^2 \text{ gaz} + \text{O}^2 \text{ gaz} = 2\text{H}^2\text{O gaz} + 2 \times 69^{\text{Cal}}$$
$$\frac{1}{n}\,\text{C}^{2n} \text{ diamant} + \text{H}^2 \text{ gaz} = \text{C}^2\text{H}^2 \text{ gaz} - 58^{\text{Cal}},1$$
$$\text{Br}^2 \text{ liq} + \text{H}^2 \text{ gaz} = 2\text{HBr gaz} + 2 \times 8^{\text{Cal}},6.$$

En effet, ce n'est pas l'atome de chlore en s'unissant à l'atome d'hydrogène qui dégage 22^{Cal}, mais c'est le double échange d'hydrogène et de chlore entre deux molécules de chlore et d'hydrogène qui dégage 22^{Cal} par atome échangé. De même, dans la synthèse de l'acétylène le chiffre $-58^{\text{Cal}},1$ se rapporte non pas à 2 atomes de carbone isolés physiquement,

mais à la masse de 2×12^{gr} correspondant à 2 atomes tels qu'ils existent dans le diamant, que tout le monde s'accorde à considérer comme ayant une molécule composée d'un grand nombre d'atomes de carbone; la considération de l'atome isolé de carbone, ou tout au moins des petits agrégats d'atomes qui constituent la vapeur de carbone nous conduirait à des résultats thermochimiques fort différents sur lesquels nous reviendrons ailleurs. Néanmoins, nous écrirons les équations comme la plupart des auteurs en les rapportant à 1 mol. de composé, mais nous nous autoriserons à faire appel aux notions précédentes en cas utile.

Quand on exprime ainsi que les corps en s'unissant dégagent ou absorbent de la chaleur, on entend par cette quantité de chaleur *la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans la réaction*. On peut prendre cette quantité pour *mesure de l'affinité* des corps mis en réaction, si l'on admet que le travail de l'affinité est susceptible d'équivalence avec les autres travaux pour lesquels l'équivalence est certaine : chaleur, travail mécanique, travail électrique, énergie lumineuse.

Dans ce cas, nous pouvons encore dire que le composé diffère des composants par une quantité d'énergie mesurée précisément par la quantité de chaleur dégagée dans la réaction : il y a perte d'énergie si la réaction en allant des composants au composé dégage de la chaleur; il y a gain d'énergie si, au contraire, il y a eu de la chaleur absorbée. Et par le terme général énergie, nous laissons indéterminée la nature du phénomène concomitant à la réaction chimique. Quand il y a perte d'énergie, si nous comparons le travail de l'affinité à un travail mécanique, nous savons que, dans ce cas, les corps suivent la direction naturelle des forces qui s'exercent sur eux, forces dont l'énergie avant l'action est considérée comme potentielle; une combinaison exothermique se produira donc à partir de ses éléments si les affinités de ceux-ci peuvent accomplir un travail positif correspondant à la diminution de l'énergie potentielle. Inversement, pour passer d'un tel composé à ses composants, il faudra accomplir en sens inverse un travail équivalant au travail de l'affinité; il faudra fournir au corps

une énergie égale à la diminution d'énergie potentielle actualisée lors de la réaction primitive. Le contraire a lieu pour une combinaison endothermique.

Sous ces données générales, nous faisons abstraction complète des conditions nécessaires pour l'accomplissement des réactions chimiques ; ce sont là des points qui seront précisés ailleurs.

Nécessité de définir l'état des corps entrés en réaction. — Il est nécessaire d'exprimer dans toute réaction l'état des composants et du composé, ainsi que les conditions extérieures auxquelles ils ont été soumis pendant la réaction ; en effet, au phénomène chimique proprement dit peuvent s'adjoindre une multitude de phénomènes corrélatifs d'ordre physique, dont l'effet est de faire varier la quantité de chaleur dégagée que par définition nous avons considérée comme la somme des deux ordres de travaux, chimiques et physiques. Un exemple fera saisir cette nécessité.

Soit la chaleur de formation de l'eau à 0°, à partir de H^2 et O gazeux. L'eau formée pourra être soit à l'état de gaz (vapeur) avec une tension maxima de $0^m,0046$ de Hg, soit à l'état liquide, soit à l'état solide (glace) ; enfin, observons que la réaction $H^2 + O = H^2O$ peut être effectuée soit à volume constant, soit à pression constante ; dans ce dernier cas le volume de vapeur formée sera de 1/3 moindre que celui des composants et il en résultera un travail positif dû à l'exercice de la pression extérieure, ce qui accroîtra d'autant la chaleur de formation ; si, lorsque la pression de $0^m,0046$ sera atteinte on continue à exercer cette pression, on liquéfiera la vapeur d'eau ; enfin, l'eau liquide pourra à 0° se changer en glace ; ces deux phénomènes dégageront à leur tour de nouvelles quantités de chaleur. Bref, l'expérience (ou le calcul) montrerait qu'en prenant les deux composants sous la pression initiale de $0^m 0046$, on pourrait avoir les résultats suivants :

H^2 gaz + O gaz = H^2O vap à 0° + $57^{Cal},8$ à volume constant
= H^2O vap à 0° + $59^{Cal},0$ à pression constante
= H^2O liquide à 0° + $69^{Cal},0$
= H^2O solide à 0° + $70^{Cal},4$

Pour les mêmes raisons, s'il s'agit des composants, on aura également des nombres variables en les prenant sous des états différents. Ainsi, pour la formation de HBr, le brome étant pris successivement à l'état de gaz (vapeur) et de liquide qu'il peut affecter entre -8° et $+63^{\circ}$, on aura :

$$\text{Br gaz} + \text{H gaz} = \text{HBr gaz} + 12^{\text{Cal}},3$$
$$\text{Br liq} + \text{H gaz} = \text{HBr gaz} + 8^{\text{Cal}},6, \quad \text{etc.}$$

Ainsi donc, à une même température et en prenant les corps dans les états actuels qu'ils peuvent affecter, la quantité de chaleur relative à la formation d'un composé subit des variations très importantes. Ce n'est pas tout; cette chaleur de formation varie aussi avec la température.

Pour établir les lois de ces variations, il faut recourir à l'un des principes les plus importants de la Thermochimie : *le principe de l'état initial et de l'état final*, dont nous avons d'ailleurs fait implicitement usage plus haut sans avoir eu besoin de l'énoncer, car nous nous étions adressé à un exemple simple et nous avions eu recours à des raisonnements presque évidents.

Voici ce principe tel que M. Berthelot l'a énoncé :

« Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires. »

Ce principe peut être regardé comme le résumé de toutes les expériences qu'on a pu faire en thermochimie ; les conséquences auxquelles il conduit ont été vérifiées si souvent et de tant de manières que l'on ne saurait élever de doute vraisemblable sur la légitimité de ce principe. Par les nombreuses déductions que l'on en peut faire découler, c'est l'un des plus féconds de la thermochimie : c'est en nous appuyant sur ce principe que nous pouvons déterminer la chaleur dégagée dans les réactions qui ne se produisent ni directement à partir

des éléments, ni dans des conditions compatibles avec l'usage du calorimètre : telles sont la formation des composés endothermiques, la formation des sels solides, celle de la plupart des composés organiques, la chaleur mise en jeu chez les êtres vivants; enfin, il permet des considérations de divers ordres sur les réactions et particulièrement sur la variation de la chaleur de combinaison avec la température.

Comment fait-on usage du principe de l'état initial et de l'état final? D'une façon générale, on forme deux cycles de réactions en partant d'un même système initial d'éléments ou de corps composés pour aboutir à un même système final. L'un des cycles comprend comme inconnue la grandeur inaccessible à l'expérience, tandis que l'autre est exclusivement composé de réactions praticables dans le calorimètre : on écrit ensuite que la somme des chaleurs dégagées dans les deux cas est la même. Un exemple fera saisir la marche à suivre. Soit à déterminer la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique à l'état liquide à partir des éléments, C diamant, H gaz et Az gaz.

Nous partons du système initial

$$\text{C diam.} + \text{Az gaz} + \text{H gaz} + O^{2,5} \text{ gaz},$$

pour aboutir au système final,

$$CO^2 \text{ gaz} + \frac{1}{2} H^2O \text{ liq.} + \text{Az gaz},$$

et nous suivons les deux séries de transformations suivantes :

Premier cycle. — Nous combinons ensemble C, Az, H pour obtenir C Az H liquide, ce qui dégage x^{Cal}; nous brûlons ensuite l'acide cyanhydrique par l'oxygène, suivant l'équation :

$$\text{CAzH liq.} + O^{2,5} \text{ gaz} = CO^2 \text{ gaz} + \frac{1}{2} H^2O \text{ liq.} + \text{Az gaz};$$

cette combustion dégage $153^{\text{Cal}},6$ à pression constante

Deuxième cycle. — Nous brûlons C par O^2, ce qui dégage $94^{\text{Cal}},3$ et H par $O^{0,5}$, ce qui dégage pour l'eau liquide $34^{\text{Cal}},5$; l'azote reste gazeux.

L'état initial et l'état final sont les mêmes dans les deux

cycles ; nous pouvons donc écrire :

$$153,6 + x = 94,3 + 34,5.$$

Doù :

$$x = -24^{\text{Cal}},8.$$

S'agit-il d'exprimer ce que devient la chaleur dégagée dans la formation d'un corps à la température t_1 en fonction de la chaleur dégagée à t_0, composés et composants pris à ces températures t_1 et t_0? il suffit de recourir également au principe de l'état initial et de l'état final.

Premier cycle. — La réaction à t_0 dégage Q_{t_0}.

Deuxième cycle. — Nous prenons les composants à t_0, nous les portons de t_0 à t_1 ce qui absorbe U, quantité qui dépend des chaleurs spécifiques et des changements d'état ; nous déterminons la réaction à t_1, ce qui dégage Q_{t_1}; enfin nous ramenons le composé de t_1 à t_0, ce qui dégage une quantité de chaleur V, laquelle dépend aussi des changements d'état et des chaleurs spécifiques. Nous pouvons alors écrire :

$$Q_{t_0} = - U + Q_{t_1} + V,$$

ou

$$Q_{t_1} - Q_{t_0} = U - V,$$

c'est-à-dire que la différence entre les quantités de chaleur dégagées par une même réaction à deux températures distinctes est égale à la différence entre les quantités de chaleur absorbées par les composants et par leur produit pendant l'intervalle des deux températures considérées.

Pour définir les quantités U et V d'une façon exacte, il suffit de connaître les chaleurs spécifiques des corps employés et les chaleurs latentes correspondant à leurs changements d'état. Nous exprimerons la forme la plus générale des termes U et V de la façon suivante :

Soient :

$u_1, u_2, u_3 \ldots$	les substances composautes ;
$C_{s_1}, C_{s_2}, C_{s_3} \ldots$	leurs chaleurs spéciques respectives à l'état solide ;
$t_{u_1}, t_{u_2}, t_{u_3} \ldots$	leurs températures de fusion ;
$C_{l_1}, C_{l_2}, C_{l_3} \ldots$	leurs chaleurs spécifiques à l'état liquide ;
$t'_{u_1}, t'_{u_2}, t'_{u_3} \ldots$	leurs températures d'ébullition sous la pression de l'expérience ;
$C_{v_1}, C_{v_2}\, C_{v_3} \ldots$	leurs chaleurs spécifiques à l'état gazeux ;
$F_{u_1}, F_{u_2}, F_{u_3} \ldots$	leurs chaleurs de fusion ;
$V_{u_1}, V_{u_3}, V_{u_2} \ldots$	leurs chaleurs de volatilisation ;

on aura pour chaleur dépensée pour porter les corps u_1, u_2, u_3, de t à t_1 la quantité suivante :

$$\begin{aligned} U = & C_{s1}(t_{u_1} - t_0) + F_{u_1} + C_{l_1}(t'_{u_1} - t_{u_1}) + V_{u_1} + C_{v_1}(t_1 - t'_{u_1}) \\ & + C_{s2}(t_{u_2} - t_0) + F_{u_2} + C_{l_2}(t'_{u_2} - t_{u_2}) + V_{u_2} + C_{v_2}(t_1 - t'_{u_2}) \\ & + C_{s3}(t_{u_3} - t_0) + F_{u_3} + C_{l_3}(t'_{u_3} - t_{u_3}) + V_{\ 3} + C_{v_3}(t_1 - t'_{u_3}) \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ = & \Sigma C_s(t_u - t_0) + \Sigma F_u + \Sigma C_l(t'_u - t_u) + \Sigma V_u + \Sigma C_v(t_1 - t'_u). \end{aligned}$$

La valeur mise sous le signe Σ se comprend d'elle-même d'après la façon dont elle a été obtenue, On aurait une expression analogue pour V en remplaçant u_1, u_2, u_3 par v_1, v_2, v_3 et affectant d'un accent les valeurs correspondantes des chaleurs spécifiques :

$$V = \Sigma C'_s(t_v - t_0) + \Sigma F'_v + \Sigma C'_l(t'_v - t_v) + \Sigma V'_v + \Sigma C'_v(t_1 - t'_v).$$

L'expression U — V est alors la différence de ces quantités et sous la forme précédente elle comprend tous les cas imaginables; il ne faut pas oublier que les valeurs C ne sont pas des constantes, mais des fonctions de la température et que chacun des termes tels que $C_s(t_u - t_0)$ est en réalité une intégrale de la forme $\int_{t_0}^{t_u} C_s\,dt$ où C_s est la chaleur spécifique élémentaire définie par l'expression $C_s = \frac{dq}{dt}$, dq étant la chaleur fournie au corps pour élever sa température de dt; dq est lui-même de la forme $(a + 2\,bt + 3\,ct^2 + \ldots)\,dt$. En général, on se contente de prendre pour C_s une valeur moyenne définie par la relation $C_s = \frac{q}{t_1 - t_0}$, q étant la chaleur nécessaire pour porter le corps de t_0 à t_1.

La connaissance exacte du terme U — V est donc très complexe; mais elle peut se simplifier dans la majorité des cas en vertu de considérations approximatives sur la valeur des grandeurs qui le forment. Si, par exemple, les composants et les composés sont à l'état solide dans tout l'intervalle t_0 à t_1, l'expression se réduit à :

$$U - V = \Sigma C_s(t_1 - t_0) - \Sigma C'_s(t_1 - t_0) = (\Sigma C_s - \Sigma C'_s)(t_1 - t_0)$$

et si l'on prend en considération que la chaleur spécifique d'un corps composé est sensiblement égale à la somme de celle

de ses composants on verra le terme $\Sigma C_s - \Sigma C'_s$ s'annuler. De même, souvent en chimie organique, la somme des chaleurs spécifiques des composants égale celle des produits de sorte qu'ici encore, s'il n'y a pas de changements d'état, le terme $U - V$ sera négligeable.

Mais, s'il y a un nombre de changements d'état inégaux dans les deux termes, la quantité $U - V$ prendra une valeur qui ne sera plus négligeable.

M. Berthelot a appelé l'attention sur ces points à plusieurs reprises en montrant l'utilité de juger de la valeur des réactions en les effectuant sous des états correspondants; c'est-à-dire comprenant de part et d'autre des changements d'état en nombre nul ou égal.

Enfin si des travaux extérieurs interviennent, il est facile d'en tenir compte : on sait qu'une Calorie équivaut à 425 kilogrammètres et que le travail effectué par un gaz à pression constante $= PV$. Si nous supposons que cette pression soit la pression atmosphérique, nous trouverons que tout travail équivalent au travail exercé à T°, par un accroissement de volume égal à une molécule, soit $22^{\text{lit}},32\ (1 + \alpha T)$ sous la pression atmosphérique (10 335 kilogrammes par mètre carré) absorbe

$$\frac{10335 \times 0{,}02232\ (1 + \alpha T)}{425} = 0^{\text{Cal}},5424\ (1 + \alpha T).$$

Si l'accroissement de volume est égal à celui de n molécules, on aura :

$$\begin{aligned} Q_{T_p} &= Q_{T_v} - n \times 0^{\text{Cal}},5424\ (1 + \alpha T) \\ &= Q_{T_v} - [n\, 0^{\text{Cal}},5424 + 0{,}002 \times n \times T], \end{aligned}$$

car $\frac{0{,}5424}{273} = 0{,}002$ très sensiblement.

Q_{T_p} et Q_{T_v} représentent ici les chaleurs dégagées respectivement à pression constante et à volume constant.

CHAPITRE II

Composés exothermiques.

Formation. — Travaux préliminaires. — Théorie cinétique des gaz. — Phénomènes accompagnant la production des composés exothermiques. — Stabilité. — Action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité.

Nous avons appelé composés exothermiques ceux dont la chaleur de formation à partir des éléments est positive; ils diffèrent donc des éléments générateurs par une énergie perdue dont la grandeur est mesurée par leur chaleur de formation. Inversement, pour passer des composés exothermiques aux composants, il faut rendre aux éléments l'énergie perdue lors de leur réaction mutuelle; en somme, dans la formation de tels corps, il n'y a qu'à actualiser l'énergie potentielle qui réside en leurs éléments; autrement dit, permettre le jeu naturel de l'affinité qui tend à unir ces éléments. Le système composant peut être comparé à une pierre située à une certaine hauteur, susceptible de descendre jusqu'au sol; la chute de cette pierre constitue une perte d'énergie; pour la ramener à son état initial il faudra en sens inverse faire un effort qui la remontera à sa hauteur première. Si la pierre n'est soutenue par rien, elle tombera fatalement sous la seule influence de la pesanteur; mais si elle est placée sur un support assez résistant pour la soutenir, il faudra qu'une force autre que la pesanteur vienne déplacer le plan résistant qui s'oppose à la chute de la pierre. L'existence des forces de la pesanteur ne la fera donc pas fatalement tomber; il peut être nécessaire qu'une autre force intervienne.

Il en est de même dans beaucoup de réactions : un composé exothermique pourra se produire aussitôt, si l'on met en présence les composants; tels sont les chlorures formés à partir du chlore et de certains métaux (Sn, Fe, Zn, Hg, Sb, etc) ou de certains métalloïdes (Ph, As, S, etc); mais dans beaucoup d'autres cas, au contraire, on pourra laisser les composants en contact sans qu'il y ait jamais combinaison; tels sont les

mélanges gazeux d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'acide sulfureux et d'oxygène, le carbone, le soufre solide en présence d'oxygène ou d'hydrogène; ces derniers systèmes pourraient se combiner pour donner l'eau, les anhydrides carbonique et sulfurique ou sulfureux, l'hydrogène sulfuré et le méthane, et cependant ils restent sans réagir, bien que leur combinaison dégage de la chaleur.

Dans les premiers cas, si nous voulons encore ramener notre comparaison à celle d'une pierre élevée, aucune résistance ne s'oppose à l'exercice des forces agissantes ; dans les seconds, il faut une force auxiliaire pour briser les résistances qui empêchent cette action. Les travaux des forces auxiliaires susceptibles de provoquer une réaction sont désignés d'une façon générale sous le nom de *travaux préliminaires*. On conçoit déjà, en continuant la comparaison, qu'il n'y aura aucun rapport de grandeur entre les travaux préliminaires et les travaux accomplis par la réaction ; un effort aussi minime que l'on voudra pourra faire basculer le plan qui supporte la pierre, mais le travail accompli par la chute de cette dernière ne dépendra que de la hauteur de chute. De plus, il n'y aura aucune corrélation forcée entre la nature du travail préliminaire et la nature du travail des forces agissantes : nous pouvons faire basculer le plan par une poussée mécanique, ou bien couper ou brûler un fil qui le maintenait dans sa position initiale.

De même, les composés exothermiques qui exigent des travaux préliminaires peuvent se former sous des influences diverses, quelquefois très spéciales. C'est la nature (et la grandeur) de ces travaux que nous allons maintenant examiner.

I. — Travaux préliminaires.

Les énergies auxiliaires qui favorisent la formation d'un composé exothermique sont d'ordres très variés : la chaleur, la compression, la lumière, l'électricité, certains agents dits de contact, et dans beaucoup de cas l'existence de réactions simultanées exothermiques en sont les principales formes. Nous savons que l'oxygène et l'hydrogène peuvent coexister

indéfiniment sans se combiner. On est obligé de provoquer leur union, soit par l'élévation de température, soit par une compression brusque, soit par le contact d'un corps en ignition ou d'un corps poreux comme la mousse de platine, soit enfin par l'étincelle. Ces diverses forces auxiliaires permettent toutes l'union intégrale de l'oxygène et de l'hydrogène, ceux-ci étant pris dans le rapport 8 : 1. Mais l'exposition à la lumière solaire ne saurait l'effectuer, alors qu'elle détermine l'explosion d'un mélange de chlore et d'hydrogène. Enfin, ni la chaleur, ni la lumière, ni l'électricité ne sauraient unir le carbone solide à l'hydrogène dans les proportions qui correspondent au méthane CH^4, ni ces mêmes éléments et l'oxygène pour faire de l'alcool méthylique CH^4O. Ces réactions ne se font que par un cycle d'autres réactions dont l'importance est considérable, car c'est par ce cycle de réactions régulières que l'on passe pour préparer la plupart des composés minéraux ou organiques. La synthèse à partir des éléments ne s'applique qu'à un fort petit nombre de composés exothermiques.

Chaleur. — La grandeur du travail préliminaire qui provoque les réactions est facile à évaluer lorsqu'il est fourni par la chaleur. Si nous prenons de l'hydrogène et de l'oxygène à 0°, il suffit de les porter à 550°, d'après MM. Mallard et Le Châtelier, pour que leur combinaison s'effectue. La chaleur dépensée pour la masse $H^2 + O = 18^{gr}$ est $10^{cal},30 \times 550$ soit $5^{Cal},66$. Mais il n'est pas nécessaire d'échauffer toute la masse et la réaction commencée en un point peut se propager dans le reste. C'est ce que montre la combinaison provoquée par le contact d'une flamme ou d'un point en ignition, lequel transforme en eau une masse quelconque de gaz tonnant. Ceci tient à ce que la combinaison des premières molécules d'oxygène et d'hydrogène dégage sur place une quantité de chaleur suffisante (59^{Cal} pour H^2O gaz) pour porter les molécules voisines à une température assez élevée pour que celles-ci se combinent à leur tour jusqu'à transformation complète de la masse totale; le travail préliminaire nécessaire aux molécules qui ne sont pas en contact immédiat avec le corps en ignition est fourni à chaque instant par les portions déjà combinées. Nous pouvons donc concevoir que le travail préliminaire initial qui a déter-

miné la réaction puisse être une fraction infinitésimale de la chaleur totale dégagée par cette réaction. Cette conception n'en diminue cependant pas la réalité ni la grandeur relative, qui, pour les premières molécules est évidemment de $5^{Cal},66$ sur les 59^{Cal} que dégage la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène.

Le même raisonnement s'applique au cas d'un corps solide, carbone, soufre, brûlant dans l'oxygène. Ces corps doivent être préalablement échauffés; mais leur combustion une fois commencée s'accomplit d'elle-même, car elle suffit à porter le solide et l'oxygène environnant à la température de réaction. Le phosphore est un autre exemple : sa combustion vive, c'est-à-dire avec l'éclat brillant que tout le monde connaît, ne s'effectue pas à la température ordinaire. Mais dès cette même température, il subit une oxydation lente qui en élève la température et si le milieu extérieur ne vient pas le refroidir, il pourra peu à peu atteindre la température d'ailleurs assez basse (60°) nécessaire à la combustion vive. Ici, le travail préliminaire est fourni par une réaction préalable spontanée, de sorte que l'on pourrait supposer à première vue que ce travail n'existe pas.

Agents de contacts. — La mousse de platine introduite dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène se trouve rapidement portée au rouge, puis le mélange détone. Cette cause déterminante peut être ramenée à la précédente si l'on admet que le platine condense à sa surface une grande quantité d'hydrogène au point d'élever la température au rouge, température suffisante pour provoquer la réaction des particules voisines et, partant, celle du mélange entier; on peut aussi admettre qu'il se forme un hydrure de platine susceptible d'entrer en combinaison avec l'oxygène sans travail préliminaire, et dégageant encore assez de chaleur pour porter les molécules voisines à la température de réaction.

Compression. — Si l'on comprime brusquement un mélange de gaz oxygène et hydrogène, on en provoque la combinaison. Ce résultat s'explique aisément : la très courte durée de la compression empêche la chaleur dégagée par cette compression de se communiquer aux parois des appareils et le gaz

seul s'échauffe. Le calcul montre que si la température initiale est de 20°, une compression au $\frac{1}{20}$ élève la température de plus de 600°.

Mais c'est surtout dans la réaction exothermique résultant de la décomposition des composés endothermiques que nous aurons à étudier les effets de la compression brusque.

La compression brusque est pour ainsi dire une forme de l'action calorifique, mais la façon dont on l'exerce produit des effets très variés, souvent distincts de ceux qui résultent de l'élévation de température (voir *ébranlement mécanique*, p. 72).

Il existe aussi des expériences dues à W. Spring (*Bull. Soc. Chim.*, t. **39**, p. 641, et t. **41**, p. 402) où le mécanisme de la compression ne se rapporte plus au dégagement de chaleur produit, l'auteur s'étant attaché à anéantir les conséquences de ce dégagement de chaleur. Dans ces expériences, W. Spring n'hésite pas à attribuer à la compression le rôle d'un travail (préliminaire) propre à hâter les combinaisons exothermiques qu'il a étudiées. Cet auteur a montré qu'en comprimant à 6 500 atmosphères des mélanges en proportions voulues de fleur de soufre purifiée et de certains métaux en poudre très fine, une certaine quantité de ces mélanges se transforme en sulfures; on peut ainsi préparer des sulfures de magnésium, de zinc, de fer, de cadmium, de bismuth, de plomb, de cuivre, d'argent, d'étain, d'antimoine; la quantité de sulfure formée est faible d'abord; mais, si après une première compression on réduit le bloc en poudre et si on le comprime de nouveau, la proportion de sulfure augmente à chaque nouvelle compression.

W. Spring a répondu en termes fort nets aux critiques soulevées par ses expériences, et a conclu formellement à l'influence de la compression comme moyen de former des combinaisons. Il a aussi préparé par ce moyen des arséniures et des alliages.

Électricité. — L'électricité provoque la formation d'un grand nombre de composés exothermiques : elle peut agir sous les formes d'étincelle et d'effluve ou par la polarisation qu'elle communique aux molécules.

Étincelle. — L'action propre de l'étincelle faisant détoner un mélange d'oxygène et d'hydrogène ne saurait guère être distinguée de l'influence de la chaleur dégagée sur le trajet de cette étincelle.

Effluve. — Mais il en est autrement pour certaines combinaisons que l'échauffement est incapable de provoquer. Telle est la formation du gaz ammoniac. Cette formation, comme celle de l'eau, dégage de la chaleur : Az gaz $+ H^3$ gaz $=$ AzH^3 gaz $+ 12^{Cal},2$. Mais elle se réalise dans des conditions bien différentes. En effet, les deux éléments de l'ammoniaque ne peuvent se combiner directement ni à froid, ni par simple échauffement ; au contraire, leur union a lieu sous l'influence de l'étincelle ou mieux encore de l'effluve électrique. La proportion d'ammoniaque formée sous l'influence de l'étincelle est toutefois si faible qu'elle ne se traduit par aucun changement de volume ; mais il suffit, comme l'a montré Deville, d'introduire une bulle de gaz chlorhydrique pour voir se produire d'abondantes fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque. Avec l'effluve, cette proportion s'élève beaucoup : M. Berthelot a constaté qu'elle pouvait atteindre 3 centièmes, dose à laquelle on arrive précisément par l'action de l'effluve sur le gaz ammoniac. Il s'agit donc ici d'une réaction limitée, mais la synthèse du gaz ammoniac n'en reste pas moins réelle. Ce mode de formation est d'autant plus remarquable que l'effluve électrique, à la tension nécessaire pour effectuer la réaction précédente, ne détermine pas l'union de l'oxygène et de l'hydrogène. On voit par là combien est spécial le caractère des travaux préliminaires.

Enfin, l'effluve peut modifier l'oxygène et permettre sa combinaison dès la température ordinaire avec des corps sur lesquels il n'agit point d'habitude : telles sont l'action de l'oxygène électrisé ou ozone sur le mercure et l'argent. Nous pouvons, il est vrai, obtenir ces réactions par l'échauffement, mais il n'en n'est plus de même de la formation des anhydrides iodeux, iodique et periodique que forme l'ozone avec l'iode et que nous ne savons pas préparer autrement avec l'oxygène et l'iode. Dans ces cas, l'oxygène apporte avec lui la dose d'énergie supplémentaire fournie directement par l'effluve pour

sa transformation en ozone (voir *composés endothermiques*). Le changement isomérique d'un élément peut ainsi le rendre apte à former certaines combinaisons qu'il ne produirait pas directement.

Électrolyse. — L'énergie électrique réalise la décomposition de nombreux corps exothermiques lorsqu'on l'emploie au travail de séparation des éléments d'un composé; elle permet cependant aussi la synthèse de certains composés exothermiques qui ne se produiraient pas à la même température ou même par l'échauffement. Telle est la formation de l'ammoniaque dans l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu d'eau aérée, telle est encore la formation des oxydes du carbone dans l'électrolyse de l'eau acidulée avec un pôle en charbon des cornues (Faraday).

Toutefois les synthèses de cet ordre sont peu nombreuses et l'électrolyse trouvera surtout son application dans l'étude des propriétés des composés exothermiques au point de vue du rôle de décomposition qu'elle est éminemment apte à remplir.

Lumière. — L'union du chlore avec l'hydrogène ne se produit pas dans l'obscurité absolue; elle se produit lentement à la lumière diffuse, instantanément à la lumière solaire; il y a une relation très nette entre l'intensité de la réaction et l'intensité de la lumière. En outre, tous les rayons ne sont pas également actifs dans la production du phénomène chimique; comme l'ont montré Bunsen et Roscoë, les rayons violets sont les plus actifs [1]. On peut aussi constater en opérant avec une lumière très faible une certaine proportionnalité entre la quantité du produit formé et la quantité de lumière reçue. Dans ces derniers cas il s'agit en quelque sorte d'un phénomène qui cesse avec l'annulation du travail préliminaire; mais quand on éclaire vivement le mélange de chlore et l'hydrogène, la réaction s'achève totalement, l'instantanéité de la réaction des molécules insolées développant assez de chaleur pour porter les molécules voisines au point de réaction. La réaction commencée par un travail lumineux s'accomplit en vertu du travail calorifique développé par cette réaction.

1. *Ann. Chim. et Phys.*, 3e sér., t. 55, p. 352, 1859.

Les lumières artificielles produites par la combustion du magnésium dans l'air ou du sulfure de carbone dans le bioxyde d'azote provoquent également des réactions chimiques.

Réactions indirectes. — Le principe de la formation d'un composé par cet ordre de réactions, que ce composé soit d'ailleurs exo ou endothermique, consiste à le dégager d'une ou plusieurs réactions successives, lesquelles sont exothermiques et doivent à ce caractère de pouvoir être effectuées facilement et régulièrement; certaines de ces réactions peuvent d'ailleurs, elles aussi, exiger des travaux préliminaires.

Soit, par exemple, la formation de l'eau oxygénée H^2O^2, laquelle à partir de H^2 gaz et O^2 gaz dégage $47^{Cal},3$ dans l'état dissous. Nous ne savons pas la produire par l'union directe des éléments; toutefois, elle paraît se former en petite quantité au pôle positif dans l'électrolyse de l'eau acidulée, mais suivant un mécanisme différent de celui qui nous occupe ici. Le principe de la préparation de l'eau oxygénée consiste à prendre l'oxygène combiné à un corps et l'hydrogène également combiné à un autre corps et de telle façon que les deux résidus forment par leur union un autre composé. Voici l'ordre des réactions suivi, la quantité de chaleur qu'elles dégagent et la nature du travail préliminaire qui les détermine.

	Travail préliminaire
H gaz + Cl gaz = HCl gaz + 22^{Cal}	(Lumière, chaleur)
Ba sol + O gaz = BaO sol + $28^{Cal},1$	(Nul, ou chaleur)
BaO sol + O gaz = BaO^2 sol + $12^{Cal},1$	(Chaleur)
BaO^2 sol + 2HCl diss = $BaCl^2$ diss + H^2O^2 diss + 22^{Cal}.	(Réact. spontanée).

Soit encore la synthèse de l'urée, qui dégage $80^{Cal},8$ à partir des éléments :

$$\text{C diam} + H^4 \text{ gaz} + Az^2 \text{ gaz} + \text{O gaz} = \text{CO } Az^2H^4 \text{ sol} + 80^{Cal},8.$$

Nous ne saurions unir ensemble ces éléments pour en faire de l'urée, mais nous savons y arriver en procédant de la façon suivante : d'une part, nous produisons l'ammoniaque au moyen de l'étincelle ou de l'effluve; d'autre part, nous combinons au rouge le carbone et l'oxygène pour faire l'oxyde de carbone que nous unissons au chlore sous l'influence de la lumière solaire; enfin la réaction réciproque de l'oxychlorure de car-

bone et de l'ammoniac nous donne l'urée. Les réactions, les quantités de chaleur et la nature du travail préliminaire sont les suivantes :

$$\text{Az gaz} + \text{H}^3\ \text{gaz} = \text{AzH}^3\ \text{gaz} + 12^{\text{Cal}},2 \ldots\ldots\ldots \quad \text{(Électricité)}$$

$$\text{C diam} + \text{O gaz} = \text{CO gaz} + 26^{\text{Cal}},1 \ldots\ldots\ldots \quad \text{(Échauffement)}$$

$$\text{CO gaz} + \text{Cl}^2\ \text{gaz} = \text{CO Cl}^2\ \text{gaz} + 18^{\text{Cal}},0 \ldots\ldots\ldots \quad \text{(Lumière)}$$

$$\text{CO Cl}^2\ \text{gaz} + 4\text{AzH}^3\ \text{gaz} = \text{CO (AzH}^2)^2\ \text{sol} + 2\text{AzH}^4\text{Cl sol} + 141^{\text{Cal}},5 \ldots\ldots\ldots \quad \text{(Spontanée)}$$

Ces synthèses permettent ainsi de faire de toutes pièces un corps déterminé. Le cycle suivi permet de régulariser les réactions et de les conduire plus sûrement au but visé. Cette façon de procéder par une série de réactions est presque toujours nécessaire dès qu'il s'agit de composés un peu compliqués ; on effectue une suite d'opérations, dont la dernière fournit le corps cherché.

Les deux exemples précédents nous montrent encore quelle est la diversité des travaux préliminaires qu'il a fallu utiliser pour arriver à la synthèse de l'eau oxygénée et de l'urée; à côté de réactions spontanées, il a fallu, dans les autres, faire concourir soit la chaleur, soit l'électricité, soit la lumière, c'est-à-dire la plupart des énergies auxiliaires dont nous disposons.

En résumé, pour réaliser la formation d'un composé déterminé, il n'y a qu'à coordonner une série de réactions réalisables. Cette coordination constitue la science expérimentale du chimiste; sa fécondité est attestée par la multiplicité des composés qu'elle permet de réaliser chaque jour, aussi bien dans le domaine organique qu'inorganique.

En dernière analyse, la création de composés se ramène donc à l'exécution de certaines réactions et se trouve totalement subordonnée à la possibilité de ces réactions. Si l'on veut bien se reporter à ce qui a été dit plus haut à propos de la formation des composés exothermiques, il suffira d'y remplacer par la pensée les composants simples par des composants composés et d'appliquer au système plus complexe les mêmes raisonnements qui nous ont guidé dans l'étude des corps formés avec les éléments. L'analogie se poursuit jusque dans

la nécessité de travaux préliminaires pour l'exécution des réactions.

Mais il vient se greffer une particularité sur laquelle il est nécessaire d'attirer l'attention; si la chaleur dégagée dans la réaction est assez grande, elle pourra compenser la chaleur de formation de corps qui en absorbent, de sorte que cette méthode est applicable aussi bien aux composés endothermiques qu'exothermiques.

Réactions d'entraînement. — Il arrive parfois que des corps étrangers au système puissent participer aux réactions et créer ainsi quelque trace de composés non prévus. Cela arrive surtout quand la réaction principale dégage beaucoup de chaleur; cette chaleur effectue sans doute les travaux préliminaires nécessaires à la réaction secondaire : telle est la formation de l'acide azotique AzO^3H par l'union des éléments de l'air et de l'eau dans la combustion de l'hydrogène ou d'un gaz hydrocarboné brûlant à l'air, ou dans la combustion d'une matière organique dans l'oxygène comprimé.

Quand une réaction est-elle possible? c'est là la pierre de touche permettant de réaliser la création des corps. A cet égard, nous possédons deux réponses : la première, de M. Berthelot, basée sur l'étude expérimentale de milliers de réactions et donnée par l'illustre chimiste sous le nom de principe du travail maximum; la seconde, tirée des principes de la Thermodynamique, qui doit prétendre à plus de généralité, mais à laquelle les expériences devront apporter leur appui. Ces deux points extrêmement importants méritent une étude spéciale; bornons-nous à dire ici que les circonstances qui permettent les réactions entre composés sont soumises aux règles que nous avons posées à propos de la formation des composés exothermiques par les éléments : il faut qu'il s'accomplisse un travail positif pour que les échanges intermoléculaires aient lieu.

Pourquoi ce travail positif qui résulterait du jeu naturel des affinités des corps mis en réaction ne s'effectue-t-il pas spontanément? Quelle est la nature de la résistance qui s'oppose à la réaction immédiate? Quel est le rôle des travaux préliminaires? En comparant, au début de ce chapitre, les

éléments d'un composé exothermique (ou les composants d'une réaction exothermique) à une pierre élevée, nous n'avions montré la nécessité d'énergies auxiliaires que pour la pierre, en signalant diverses circonstances qui pouvaient la faire sortir de son état potentiel, mais cela ne nous dit rien sur la nature des résistances qu'il faut vaincre dans les travaux d'ordre chimique.

A cet effet, rappelons-nous que nous ne manions pas des atomes, mais des molécules et que la synthèse, l'analyse, aussi bien que les réactions les plus complexes exigent des permutations d'atomes entre les molécules, autrement dit la dislocation préalable de ces molécules. Cette conception suffit à faire saisir que les réactions possibles ne sont pas fatales, si la nature des atomes mis en présence ne provoque pas spontanément la scission des molécules qu'ils composent. Le travail préliminaire consiste vraisemblablement à amener les atomes de ces molécules à l'état où se trouvent naturellement ceux qui réagissent aussitôt en présence. Cela devient évident lorsqu'il s'agit de l'action de la chaleur : M. Pictet a montré que l'abaissement de température empêche de s'effectuer un grand nombre de réactions que nous voyons se réaliser à la température ordinaire : par exemple, l'acide sulfurique ne se combine plus à la soude à — 125°. Mais il suffit de laisser la température s'élever à — 80°, pour voir la réaction se déclarer. A ces basses températures, l'acide sulfurique et la soude se comportent comme les corps qui, à la température ordinaire, exigent un échauffement pour se combiner; la différence réside seulement dans la place de cette température sur l'échelle thermométrique. Si, par la pensée, nous supposions la température ambiante égale à 550° nous considérerions comme spontanée l'union du chlore ou de l'oxygène avec l'hydrogène, celle du charbon avec l'oxygène, etc. ; c'est qu'alors les molécules de ces substances se trouveraient dans les conditions des réactions spontanées; si cette température était au contraire de — 125°, nous regarderions comme nécessitant un travail préliminaire d'échauffement l'union de l'acide sulfurique et de la soude qui s'effectue d'elle-même à la température ambiante. Il n'y a donc là qu'une question de relativité.

Quant au rôle de l'action des travaux préliminaires, les faits précédents ne font que déplacer la limite dans laquelle ils s'exercent, mais sans nous en faire concevoir la nature intime. Pour s'en rendre compte, il est nécessaire de se reporter aux conceptions actuelles sur la nature et les propriétés physiques de la matière sous ses divers états.

Considérons un gaz à molécules composées de deux ou plusieurs atomes (identiques ou non), c'est-à-dire des particules ultimes de la matière, douées de grandeur et de masse, que nos moyens d'investigation ne nous permettent pas de dépasser. Ces atomes se trouvent réunis dans la molécule en vertu de forces attractives dont la grandeur nous est encore inconnue, mais est sans doute considérable. Les molécules des gaz ne sont pas immobiles : la théorie cinétique des gaz nous apprend qu'elles se meuvent avec une vitesse considérable et en ligne droite tant qu'elles ne rencontrent pas d'obstacle; en frappant une paroi, comme cela arrive dans un flacon rempli de gaz, elles y produisent par leur choc une pression (force élastique des gaz); elles rebondissent sur cette paroi pour prendre un mouvement en sens inverse; enfin dans leur parcours elles peuvent rencontrer d'autres molécules, d'où résultent pour les molécules qui se rencontrent des directions nouvelles et des vitesses variables. Ces chocs multipliés se font d'ailleurs avec conservation de l'énergie totale du gaz contenu dans le flacon et ne sauraient en rien diminuer la force vive totale des molécules. L'ensemble constitue ainsi comme un vase dans lequel un grand nombre de billes suffisamment espacées s'agiteraient en tous sens avec des vitesses variables suivant le moment à partir duquel elles ont rencontré soit la paroi, soit une autre bille. Ce n'est pas tout : outre le mouvement rectiligne qui les anime, les molécules roulent autour de leur centre; enfin, les atomes qui les constituent ne sont pas dans une position fixe par rapport à ce centre, mais oscillent sans cesse en vertu d'un mouvement vibratoire particulier. Les molécules gazeuses possèdent donc un triple mouvement : translation, rotation, vibration des atomes.

La théorie cinétique des gaz enseigne que la force vive due à la translation d'une molécule est proportionnelle à la

température absolue; elle enseigne aussi qu'il y a proportionnalité entre la force vive de translation et la somme des forces vives des mouvements internes de la molécule (rotation, vibration), de sorte que ce qui s'applique à la force vive de translation s'applique aussi aux mouvements qui s'effectuent dans la molécule; leur intensité s'accroît par conséquent avec la température.

Enfin, quand nous disons qu'un gaz exerce telle pression ou qu'il a telle température, il faut entendre par là la pression moyenne et la température moyenne des innombrables molécules que renferme toujours la plus petite quantité de gaz accessible à l'expérience. En réalité, les molécules possèdent des vitesses plus ou moins considérables dues aux chocs reçus dans diverses directions; leur vitesse n'est pas uniforme et par suite elles possèdent des températures très variables lorsqu'on les prend séparément : les unes possèdent une température beaucoup plus élevée, les autres, une température beaucoup plus basse que la moyenne, mais la théorie montre que le nombre des molécules à une température également en deçà et au-delà de cette moyenne est la même, ce nombre étant d'autant plus petit qu'on s'écarte davantage de la température moyenne. De cette théorie on peut d'ailleurs faire découler les lois des gaz (lois de Mariotte, de Gay-Lussac, de Dalton) : si on comprime une masse fixe de gaz, l'espace dans lequel se meuvent les molécules diminuant, le nombre des chocs devient plus grand dans l'unité de temps, la pression augmente; si on l'échauffe à volume constant, la vitesse moyenne de translation augmente, les chocs sont plus violents, la pression augmente encore, etc.

L'état liquide résulte du rapprochement des molécules, soit par suite du refroidissement qui diminue la vitesse de translation des molécules, soit par la pression qui les rapproche au point de rendre manifeste l'attraction de molécule à molécule qui n'existait pas dans les gaz. Dans cet état les molécules n'exercent plus de pression sur les parois du vase, mais elles possèdent la faculté de rouler et de glisser les unes sur les autres (liquidité); enfin les atomes de la molécule y vibrent encore. La perte de force vive qui correspond à la dispari-

tion du mouvement de translation des molécules, ainsi qu'aux modifications subies par les mouvements internes apparaît lors de la condensation sous forme de chaleur (chaleur latente de volatilisation).

Enfin en continuant à refroidir un liquide, on peut supprimer les dernières traces du mouvement des molécules (glissement, rotation) et l'amener à l'état solide, où il ne possède vraisemblablement plus que le mouvement vibratoire des atomes. En outre, il paraît probable que dans l'état solide aussi bien que dans l'état liquide les molécules sont non pas toujours indépendantes, mais souvent rassemblées en agrégats de molécules plus ou moins complexes. La disparition des mouvements qui fait passer un corps de l'état liquide à l'état solide est accompagnée d'un dégagement de chaleur (chaleur latente de fusion) d'ailleurs presque toujours plus faible que celui qui correspond à la perte de force vive de translation.

On voit donc ici que tout se ramène au mouvement et à la chaleur; la disparition de l'un se manifestant aussitôt sous forme sensible et extérieure de l'autre. Le principe de la conservation de l'énergie régit toutes ces transformations et permet d'en déterminer la grandeur rapportée à l'unité de chaleur.

Examinons maintenant ce qui se passe lorsque nous échauffons un système afin de lui communiquer les énergies auxiliaires, causes déterminantes de ses réactions.

Soient l'hydrogène et le chlore : nous savons qu'il faut élever la température pour les combiner. L'application de la chaleur sur le gaz augmente la vitesse de translation de ses molécules, ainsi que celle des mouvements internes : les molécules roulent autour de leur centre avec plus de rapidité, la force centrifuge augmente et vient agir contrairement à l'attraction des atomes; enfin ceux-ci oscillent avec plus de violence; les atomes auront donc plus de tendance à s'échapper de la molécule qu'avant l'échauffement. De plus, par suite de leurs chocs devenus plus violents, il est plausible que dans deux molécules distinctes de chlore et d'hydrogène un atome de chlore vienne à être plus près d'un atome d'hydrogène que de l'atome de chlore qui lui était primitivement uni, et entrer ainsi dans la sphère d'attraction de cet atome auquel il se combinera. Comme cette

union dégage de la chaleur, elle pourra provoquer la dislocation des molécules voisines, et la réaction s'achèvera d'elle-même.

Soient encore le charbon en présence de l'oxygène. Outre les phénomènes analogues aux précédents que subira la molécule d'oxygène, l'action de l'échauffement agira aussi sur le carbone; elle modifiera la nature des agrégats moléculaires qui constituent ce solide, effets spéciaux attestés par la rapide variation de la chaleur spécifique que subit le carbone entre la température ordinaire et le rouge; enfin les atomes composant la molécule auront aussi un mode de vibration ou plus ample ou plus accéléré. En somme, la chaleur augmente l'énergie des constituants et accroît d'une façon considérable l'intensité des mouvements des atomes. L'affinité pourra se manifester par l'acte de la combinaison si, par suite de cet accroissement de mouvement les atomes, de nature différente arrivent à se mettre assez près pour que leurs sphères d'attraction se coupent. C'est ce qui arrive au rouge.

On pourrait multiplier les exemples en se basant sur des considérations analogues lorsqu'il s'agit de réactions entre composés : il faut seulement observer que dans les composés tous les atomes ne sont pas retenus les uns aux autres par des forces identiques. Dans beaucoup de molécules, il est certains groupement d'atomes plus intimement unis et qui possèdent ainsi une aptitude spéciale à se transporter d'une seule pièce, la permutation avec les molécules voisines étant surtout dévolue aux atomes moins énergiquement retenus. C'est ce transport de groupes entiers d'atomes qui a donné naissance à la théorie des radicaux, des noyaux, dont l'importance est si grande par les simplifications qu'elle apporte dans l'étude de la chimie organique : on peut citer CAz, C^6H^5, $C^6H^5.CO$, etc. Ces groupements se conduisent en quelque sorte comme des corps simples.

L'action des autres agents provocateurs des réactions reçoit des théories précédentes des explications également nettes. L'action de la lumière se conçoit si l'on considère que la lumière n'est autre chose qu'un mouvement vibratoire particulier qu'influence la matière pondérable, comme nous le

montrent les actions qu'elle subit au contact des corps : réfraction, absorption, émission, etc. Son action paraît due à ce fait qu'elle augmente principalement la grandeur des oscillations des atomes dans la molécule; elle ne paraît pas agir sur la force vive de la molécule elle-même si on a soin d'empêcher l'échauffement; ce serait donc à son essence même de mouvement vibratoire qu'elle devait son action spéciale sur les mouvements vibratoires des atomes. En fait, toutes les lumières ne sont pas également actives; il semble qu'il faille entre la longueur d'onde de celles-ci et l'amplitude des mouvements vibratoires des atomes un certain rapport qui exclut les couleurs ne présentant pas ce rapport. D'ailleurs, si l'on prive la lumière solaire, qui contient presque toutes les vibrations, de celles qui sont efficaces, la lumière ainsi dépouillée ne sera plus capable de provoquer les réactions chimiques : c'est ce que montre l'indifférence du mélange de chlore et d'hydrogène, qui ne détone plus sous l'influence de la lumière ayant traversé une certaine épaisseur de chlore.

En faveur de l'hypothèse que la lumière communique aux atomes un certain mouvement, on peut citer ce fait que le mouvement ne s'anéantit pas aussitôt que la lumière a cessé d'agir. Il continue encore pendant quelque temps et provoque la continuation du phénomène chimique par une sorte d'induction. Ces phénomènes sont d'une application constante en photographie.

La compression brusque et l'action de l'étincelle dans la majorité des cas sont si intimement inséparables de l'action calorifique qu'elles exercent, qu'il n'y a pas lieu de les différencier de cette dernière action. Mais les expériences de compression lente et les expériences réalisées au moyen de l'effluve méritent un examen à part.

Dans la compression lente atteignant les valeurs énormes de 6500 atmosphères, nous pouvons concevoir que le rapprochement forcé des molécules les amène pour ainsi dire à se pénétrer mutuellement, de sorte que les atomes qui les constituent arrivent à se trouver dans la sphère d'attraction l'un de l'autre et peuvent se combiner. Le nécessité de broyer de nouveau le mélange a pour seul but de multiplier le nombre

des points de contact des molécules de nature différente et par suite de multiplier l'effet produit.

Le mécanisme de l'effluve est plus complexe : quand l'effluve agit pour former un composé exothermique, on peut admettre qu'elle détermine dans l'intervalle de temps très court qui existe entre chaque changement de sens du courant, une orientation des molécules propre à mettre en regard les divers atomes qui doivent se combiner; en outre, il est possible que la tension énorme que l'on emploie généralement pour la produire provoque dans la molécule même un ébranlement des atomes favorable à la combinaison. Mais, et c'est là le caractère général de cette action, cet ébranlement est si violent que le composé est presque toujours détruit partiellement, une fois formé : il se produit le plus souvent une réaction limitée par la décomposition inverse. Nous passons sous silence les effets remarquables qu'elle produit dans la fixation de l'azote sur les composés organiques, la nature chimique des composés formés n'ayant pas été l'objet d'études chimiques, *a fortiori* thermochimiques.

Telles sont succintement les raisons que les théories modernes nous permettent d'apporter dans l'étude de la formation des combinaisons ou des réactions exothermiques. Son secours nous sera aussi précieux pour l'étude des réactions endothermiques; mais il n'est pas inutile de dire que c'est là seulement une théorie commode, nous présentant les faits sous une forme saisissable, imagée, satisfaisant notre désir d'investigation spéculative, quand l'explication matérielle nous manque.

II. — Effets produits par les réactions (ou les combinaisons) exothermiques.

C'est sous forme de chaleur, avons-nous dit, que l'on exprime les variations d'énergie survenues pendant les réactions : nous pouvons transformer ensuite cette chaleur en travail mécanique par l'intermédiaire d'une machine motrice; celle-ci pourra à son tour engendrer de l'électricité, et par suite de la lumière; bref, nous pouvons transformer cette chaleur en une forme quelconque de l'énergie. Mais

il n'est pas toujours nécessaire de passer par un intermédiaire : nous pouvons utiliser la combustion du mélange tonnant à mouvoir directement une machine, ou bien à produire de l'électricité dans une pile thermo-électrique; ou bien encore transformer en force électrique la chaleur dégagée par la substitution d'un métal à un autre dans un sel, comme cela a lieu dans certaines piles. La chaleur qui devrait se dégager dans les piles n'est d'ailleurs pas annihilée; elle provoque dans le circuit qui joint les deux pôles un échauffement dont la valeur compense le déficit observé dans la pile elle-même : c'est ce qu'ont montré Favre et Silbermann en enfermant la pile et son circuit extérieur dans un calorimètre; on retrouve alors toute la chaleur que dégagerait la réaction si elle s'accomplissait sans phénomènes électriques; si on mesure séparément la chaleur dégagée dans la pile et dans le circuit extérieur, la somme de ces deux chaleurs sera égale encore à celle que dégagerait le phénomène chimique [1].

S'il ne se produit pas de manifestations autres que de la chaleur, le système résultant s'échauffera. L'élévation de température θ qu'il subit est facile à calculer; si q^{cal} est la chaleur dégagée, c la chaleur spécifique de 1^{gr} des produits et p leur poids, on aura :

$$q = pc\theta \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{q}{pc}. \qquad (2)$$

Les effets manifestés par cette élévation de température seront variables suivant que les produits seront gazeux, liquides ou solides.

S'il s'agit de produits gazeux enfermés dans un système clos, l'élévation de température produira une augmentation de pression en relation avec la chaleur spécifique du gaz à volume constant; si l'on opère à pression constante, il faudra tenir compte du travail extérieur à raison de 1^{Cal} pour 425 kilogrammètres, etc.

(1) *Ann. de chimie et de physique*, 3e sér., t. **40**, p. 293 et t. **36**, p. 33; 1854, 1852.

(2) Ou plus exactement $q = p\int_t^{t+\theta} cdt$, si c n'est pas constant; s'il y a plusieurs produits p_1, p_2... on aura $q = \Sigma p \int_t^{t+\theta} cdt$.

S'il s'agit de liquides, la température calculée pourra être supérieure à celle du point d'ébullition du produit ou de l'un des produits ; si l'on opère en vase ouvert, celui-ci se volatilisera et la chaleur énorme nécessitée par cette volatilisation empêchera la température de s'élever davantage. La préparation des corps offre de nombreux exemples où cette propriété se manifeste : on l'utilise souvent et les faits qui s'y rattachent sont trop connus pour nous arrêter.

S'il s'agit enfin de corps solides ou volatils à très haute température, la chaleur restera pour ainsi dire confinée dans la masse, et si elle est assez grande il en résultera un élévation de température pouvant aller jusqu'à l'incandescence.

Il est quelquefois nuisible de laisser à la réaction un libre cours; il est souvent nécessaire de modérer l'élévation de température, soit pour s'arrêter à un terme donné, soit pour éviter l'altération des produits formés. Le moyen le plus employé consiste à ajouter aux corps réagissants une substance incapable d'entrer en réaction; si p' en est le poids et c' la chaleur spécifique, la valeur de θ sera réduite à $\theta = \frac{q}{pc + p'c'}$. Cet artifice est souvent utilisé pour régulariser une réaction; on peut aussi refroidir extérieurement le système réagissant si la réaction n'est pas instantanée et enlever la chaleur au fur et à mesure qu'elle se produit.

Les considérations qui précèdent supposent que la chaleur dégagée reste intégralement confinée dans les produits engendrés par la réaction; c'est là un cas idéal, attendu que nous sommes toujours obligés de renfermer les substances dans des vases qui participent à l'élévation de température et la diminuent en raison de leur masse et de leur chaleur spécifique. Cependant, il existe des réactions de si courte durée qu'il n'y a guère que les produits de la réaction qui s'échauffent au moment de la combinaison, l'instantanéité de celle-ci ne permettant pas au récipient d'intervenir assez rapidement pour prendre part à l'échauffement; ce n'est qu'ensuite, au contact des produits chauds de la réaction que le récipient s'échauffe à son tour. Il y a plus encore; la température produite peut être assez élevée pour devenir incompatible avec l'existence de

tout le produit formé : celui-ci ne se forme que progressivement à mesure que le vase qui contient les substances réagissantes en refroidit les produits par son échauffement propre; dans ces cas, la température réelle développée par la réaction est souvent bien au-dessous de la température théorique. Ce phénomène présenté par l'eau, l'acide chlorhydrique, etc., tient à une dissociation des produits; il est caractéristique de la formation de beaucoup de produits exothermiques et son importance est considérable, si considérable, que nous l'étudierons à part (*Dissociation*).

Il est aussi un cas fréquent, celui des composés dont la formation s'arrête dès que le travail préliminaire a cessé d'agir. Pour que la réaction s'effectue jusqu'au bout, il faut, contrairement aux cas précédents, entretenir l'action des énergies auxiliaires propres à provoquer la réaction. Tel est le cas de la formation de beaucoup d'oxydes qui ne commence qu'à chaud et s'arrête dès que la température s'abaisse. Ceci peut tenir à plusieurs causes : la chaleur dégagée dans la réaction n'est pas assez grande pour en permettre la continuation; ou bien le travail préliminaire nécessité par cette réaction ne peut être effectué par la chaleur qu'elle dégage.

Enfin, il existe des réactions qui présentent à la fois la particularité de s'arrêter avec le travail préliminaire et de ne pas être totales même si l'on en prolonge indéfiniment l'action : telle est la formation de l'acide sulfhydrique, laquelle ne commence que vers 440°, température où l'acide sulfhydrique a une tendance à la décomposition (ou dissociation); la réaction ne s'achève pas, quelle que soit la durée du chauffage. On saisit déjà une propriété de semblables corps : chauffé à 440°, l'acide sulfhydrique ne se décomposera pas totalement, puisque ses éléments peuvent se combiner à cette même température.

La différence entre une réaction de cet ordre et celle qui engendre l'eau réside en ce que la température où la dissociation se manifeste pour H^2S se confond avec celle où le travail préliminaire devient utile, alors qu'elle est beaucoup plus élevée pour l'eau. Il faut y joindre en outre ce fait que si on arrête la réaction au moment où la dose d'acide sulfhydrique formée n'atteint pas encore sa limite, la formation de l'acide

ne continuera pas d'elle-même, la chaleur dégagée étant insuffisante pour porter les molécules voisines à la température de réaction.

III. — Propriété des composés exothermiques. Stabilité.

Pour ramener un composé exothermique à ses éléments, il faut lui rendre toute l'énergie dépensée lors de l'union de ces éléments. Il faut, en somme, remonter la pierre tombée à sa hauteur primitive, si nous voulons continuer la comparaison déjà faite.

Ce travail peut être fourni par les diverses formes d'énergie issues du phénomène chimique : la chaleur, la lumière, l'électricité surtout peuvent concourir au travail de décomposition. La facilité plus ou moins grande avec laquelle un corps se détruit sous les influences décomposantes donne la notion de *stabilité* de ce corps; cependant, on entend généralement par stabilité la résistance plus ou moins grande qu'offre la décomposition d'un corps sous l'influence de l'élévation de température.

Étudier la décomposition d'un composé exothermique, c'est étudier la formation d'un composé endothermique, à la différence près que dans le premier cas on passe du composé aux composants, tandis que c'est l'inverse dans le second. Nous pourrions donc laisser cette étude momentanément et passer aux composés endothermiques; néanmoins, nous la ferons tout de suite, les nouvelles connaissances auxquelles elle nous conduira pouvant être utilisées pour l'étude des composés endothermiques. Cela devient d'ailleurs une nécessité si nous considérons que beaucoup de composés exothermiques constituent des systèmes complexes dans lesquels de nouveaux assemblages sont susceptibles de se produire avec dégagement de chaleur. De sorte que le premier effet des forces que nous emploierons pour détruire le travail de synthèse commencera le plus souvent par provoquer ces nouveaux assemblages; le travail ultime d'analyse portera, non pas sur la substance mise en œuvre, mais sur des produits intermédiaires de destruction. Le retour

immédiat aux éléments qui se produit avec beaucoup de composés binaires diatomiques a déjà lieu moins fréquemment avec les composés binaires qui contiennent plusieurs atomes, pour devenir presque une exception si la molécule contient plusieurs espèces d'atomes. C'est ce que vont approfondir les considérations suivantes :

Quand nous réalisons la formation d'un composé exothermique, nous pouvons, parmi les assemblages que donnent les divers atomes, nous arrêter à des arrangements déterminés, principalement par l'emploi des réactions indirectes; en modérant la chaleur dégagée dans une réaction, soit par une substance inerte mêlée aux constituants, soit par des corps froids extérieurs au système, nous avons appris à régler cette réaction et à l'amener au terme favorable; si nous avions laissé à la réaction un libre cours, nous aurions eu dans la plupart des cas la formation de produits de tout autre nature, différant des premiers par une perte d'énergie plus grande. Les corps obtenus pourront donc à leur tour subir des transformations également exothermiques, et cela jusqu'à une limite marquée par l'épuisement total de l'énergie potentielle des constituants. En somme, par l'usage de résistances adroitemant employées nous avons su arrêter notre pierre dans sa chute avant qu'elle n'arrive au sol. Dans sa nouvelle position, elle n'a pas dépensé toute sa puissance et en fournira de nouvelle quand nous supprimerons les résistances; la dose d'énergie utilisable en second lieu pourra d'ailleurs être fort différente de celle qui a été dépensée en premier lieu.

Le nouveau système engendré par l'application des forces destinées à le décomposer, loin de constituer un retour vers les éléments, nous conduira donc à un autre état à partir duquel il faudra dépenser plus de force que la théorie ne l'indiquait pour le produit considéré primitivement; puisqu'il faudra y ajouter tout le travail correspondant à la seconde phase de la réaction.

Des exemples éclaireiront notre pensée :

Soient les composants H^2 gaz + O^2 gaz. Nous avons vu par quel cycle de réactions on pouvait les transformer en eau oxygénée, celle-ci étant formée avec un dégagement de $47^{Cal},3$,

pour l'état dissous. Or, l'eau oxygénée n'est pas le terme correspondant au maximum de perte d'énergie entre les deux molécules composantes; elle est susceptible, en effet, de se décomposer en O gaz + H^2O liq avec dégagement de $21^{Cal},7$, et il sera plus difficile de remonter de ce dernier système qui a dégagé 69^{Cal} aux molécules primitives d'oxygène et d'hydrogène, qu'il ne l'aurait été théoriquement pour y retourner à partir de l'eau oxygénée, qui n'en avait dégagé que 47,3. Nous ne savons pas effectuer cette dernière décomposition sans provoquer au préalable la destruction de l'eau oxygénée en eau et oxygène, de sorte que, pratiquement, pour décomposer de l'eau oxygénée en ses éléments, c'est avec l'eau formée à ses dépens qu'il faut mesurer l'énergie nécessaire à la décomposition.

Soit encore le nitrate de méthyle CH^3AzO^3, formé à partir des éléments avec un dégagement de chaleur de $39^{Cal},9$; l'application d'une température relativement peu élevée le détruit non pas en ses éléments, mais suivant l'équation :

$$CH^3 AzO^3 \text{ liq} = \frac{1}{2} CO \text{ gaz} + \frac{1}{2} CO^2 \text{ gaz} + 1{,}5 H^2O \text{ gaz} + Az \text{ gaz}$$

$$+ 108^{Cal},8 \quad \text{ou} \quad + 123^{Cal},8 \text{ (eau liquide)}.$$

avec un dégagement de chaleur si considérable que ce corps est un explosif dangereux. De sorte que si l'explosion se produit sans que nous puissions tirer parti de la chaleur qu'elle dégage pour décomposer au moins une partie des produits de cette formation secondaire, ce sera $39^{Cal},9 + 123^{Cal},8 = 163^{Cal},7$, qu'il faudra fournir à l'eau, à l'oxyde de carbone et à l'anhydride carbonique, pour retourner aux éléments du nitrate de méthyle.

Comme nous n'avons pas à notre disposition les moyens d'empêcher ces réactions ultérieures, nous ne pouvons donc pas compter sur la chaleur de formation d'un corps pour juger de sa stabilité. En continuant toujours notre comparaison avec la pierre, il suffit de se représenter celle-ci arrêtée à une certaine hauteur au-dessus du sol, mais dans une position si instable, que toute action extérieure tentée en vue de la remonter aura pour résultat infaillible d'en provoquer une nouvelle chute avant qu'on ait pu efficacement employer aucun

moyen de l'empêcher de tomber. Ce n'est qu'à partir de la nouvelle position stable que les travaux destinés à la ramener à sa hauteur première pourront être mis utilement en action.

En fait, l'eau oxygénée et le nitrate de méthyle sont des types de corps instables, bien qu'exothermiques. Le rôle de semblables corps est extrêmement important dans la chimie : ces composés au même titre que des éléments n'ayant pas réagi, ou que des composés endothermiques, constituent de véritables magasins d'énergie : leur avantage sur leurs composants (bien qu'ils n'en possèdent pas toute l'énergie disponible) est de se présenter souvent sous une forme active, maniable, n'exigeant que des travaux préliminaires faciles à appliquer ou même n'en exigeant pas du tout; ou bien, ces mêmes corps fournissent un de leurs éléments, non seulement avec l'énergie propre à cet élément, mais encore avec l'énergie supplémentaire puisée dans la réaction qui le met en liberté. C'est ainsi que l'eau oxygénée change en sulfate de plomb le sulfure de plomb sur lequel l'oxygène de l'air est sans action à la température ordinaire, cette transformation dégageant $21^{Cal},7$ de plus que l'oxygène libre; c'est également ainsi que le chlorate de potasse ClO^3K, formé avec dégagement de $84^{Cal},8$, peut se décomposer en $KCl + O^3$ avec un nouveau dégagement de chaleur de $11^{Cal},9$ qui accroît d'autant l'énergie de l'oxygène mis en liberté et le rend apte à une foule d'oxydations que l'oxygène n'effectuerait pas du tout ou seulement dans *des conditions expérimentales plus défectueuses*. Enfin, avec les éléments simplement mélangés $C + H^3 + Az + O^3$ du nitrate de méthyle, nous ne pourrions en aucune façon provoquer les effets explosifs qui caractérisent cet éther bien que, nous le répétons, nous n'ayons pas théoriquement toute la puissance que contiennent les éléments, ceux-ci dépensant d'abord $39^{Cal},9$ pour constituer la molécule de nitrate de méthyle. Les mêmes considérations peuvent s'appliquer à la plupart des dérivés nitrés explosifs.

Il est enfin un cas très intéressant où la molécule ne se disloque pas comme dans les exemples cités, eau oxygénée, nitrate de méthyle, composés nitrés, chlorate de potasse, mais où elle subit seulement de nouveaux arrangements intimes conduisant à des corps isomères ou polymères. C'est ainsi qu'à la tempé-

rature ordinaire, l'urée $CO<\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}$ résulte de la transformation du cyanate d'ammoniaque $CO = Az.AzH^4$ et que l'acide cyanique $CO = AzH$ se transforme en cyamélide $(COAzH)^n$. L'isomérie et la polymérie constituent une partie de la chimie du plus haut intérêt; les changements de structure ont quelquefois une telle tendance à se produire que nous ne percevons que les termes ultimes des réactions sans en saisir les termes intermédiaires, ceux-ci se transformant aussitôt, en vertu du dégagement de chaleur qui en accompagne la transformation. Ce genre de transformations spontanées ou provoquées nous montre jusqu'à l'évidence qu'on ne saurait considérer les molécules comme constituées d'atomes à l'état de repos, car il n'y aurait alors aucune raison pour que des changements survinssent.

Les faits que nous venons de citer font entrevoir que la stabilité n'est nullement liée à la grandeur de la chaleur de formation des corps : pris dans leur sens général, ils laissent concevoir que cette stabilité sera d'autant plus faible que l'arrangement actuel des éléments s'éloignera davantage de l'arrangement final correspondant à la dépense totale de l'énergie dont ils étaient doués.

En dernière analyse, le retour aux éléments eux-mêmes ne pourra donc être effectué que sur certains produits ultimes presque toujours assez simples, mais représentant une dépense d'énergie plus considérable.

Examinons maintenant d'une façon plus particulière l'action des agents de décomposition.

Action de la chaleur. — Dans l'état actuel de nos connaissances, la chaleur semble apte à décomposer la majeure partie des composés chimiques; elle produit le plus souvent une première simplification par suite des réactions exposées ci dessus où elle n'agit que comme cause provocatrice de réactions exothermiques; mais elle peut aussi produire cette simplification en vertu de réactions endothermiques comme dans l'action qu'elle exerce sur les sels : ainsi le carbonate de calcium est d'abord décomposé en chaux et anhydride carbonique; le sulfate de zinc en oxyde de zinc, oxygène et anhydride sulfureux;

l'azotate de mercure en oxyde de mercure, oxygène et oxyde perazotique; l'acide benzoïque, en benzine et anhydride carbonique, etc.

La cause intime de ces transformations est susceptible d'être expliquée par les raisons mêmes que nous avons invoquées pour les travaux préliminaires. Sous l'influence de l'augmentation des forces vives de translation et de rotation des molécules, et de vibration des atomes dans ces molécules, les mouvements s'accélèrent de plus en plus, à mesure que la température s'accroît; les atomes se trouvent finalement si éloignés les uns des autres qu'ils échappent aux forces attractives dues à l'affinité, lesquelles n'agissent qu'à de très faibles distances, et ils ne rentrent plus dans leur sphère d'attraction primitive. C'est ainsi du moins que nous pouvons concevoir la destruction des composés binaires diatomiques; mais quand il s'agit de composés complexes instables, tels que ceux que nous avons signalés, l'action de la chaleur, en augmentant le mouvement des atomes dans la molécule, produit d'autres effets : dans leurs mouvements, certains atomes se rapprochent assez près pour que leur union ait lieu. Ainsi, le nitrate de méthyle, stable à la température ordinaire, contient des atomes d'oxygène, d'hydrogène, de carbone et d'azote liés suivant le schéma :

$$\mathrm{H}-\overset{\displaystyle \mathrm{H} \atop |}{\underset{\displaystyle | \atop \mathrm{H}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{O}-\mathrm{Az}\lessgtr\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}$$

Or, dans les mouvements plus violents qui animent les atomes lorsque la température s'accroît, il est parfaitement plausible que les atomes d'oxygène, s'éloignant beaucoup de l'atome d'azote pour lequel ils ont peu d'affinité, viennent assez près des atomes de carbone et d'hydrogène pour entrer dans leur sphère d'attraction et s'y combiner définitivement en vertu des forces attractives plus grandes que ces atomes exercent sur eux.

Au contraire, quand la chaleur simplifie un composé tel que le carbonate de calcium en termes qui en avaient effectué la formation par leur union exothermique, nous ne pouvons plus

mettre en jeu une force attractive s'exerçant de préférence entre certains atomes. Le composé $CO < \substack{O \\ O} > Ca$ se décompose parce que la chaleur lui fournit l'énergie nécessaire pour le scinder en ses constituants $CO^2 + CaO$; et cela parce qu'alors elle contrebalance exactement les forces d'affinité, si exactement même que pendant tout un intervalle considérable de température le carbonate de calcium n'est que dissocié : au dessous de cet intervalle, la molécule n'a pas encore acquis l'énergie nécessaire pour que les réunions d'atomes CO^2, d'une part, et CaO, de l'autre, puissent se séparer ; nous verrons comment l'étude de la dissociation nous permettra de nous rendre compte de ces phénomènes. Dans le cas du carbonate de calcium nous voyons la décomposition s'effectuer à une température où la combinaison est encore possible ; il n'en est plus de même dans le cas de l'azotate de mercure, par exemple ; nous pouvons observer plusieurs stades dans la décomposition de ce corps : il se produit d'abord une scission idéale en oxyde mercurique et anhydride azotique, mais à la température même où se produit la séparation de l'oxyde, l'anhydride azotique ne saurait exister ; il se décompose en oxygène et peroxyde d'azote ; si nous continuons l'élévation de température, l'oxyde de mercure se décomposera à son tour à une température supérieure à celle où sa formation est encore active, et enfin, par une élévation de température nouvelle, nous décomposerons l'oxyde perazotique. Voici les décompositions successives qui nous ont permis de retrouver les éléments :

$$(AzO^3)^2Hg \begin{cases} \nearrow Az^2O^5 \rightarrow 2AzO^2 \rightarrow Az^2 + 2O^2 \\ \qquad\qquad \searrow O \\ \searrow HgO \rightarrow Hg \\ \qquad\qquad \searrow O \end{cases}$$

Ici, la décomposition n'est plus réversible ; l'abaissement de température ne permettra pas la réunion des éléments séparés pour reconstituer le sel initial.

Bref, l'action calorifique nous conduirait ainsi à certains termes, eau, acide carbonique, oxyde de carbone, anhydride sulfureux, acide chlorhydrique, ammoniaque, chaux, etc.,

c'est-à-dire à des termes simples binaires plus résistants. Parmi ceux-ci, il en est comme l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, l'oxyde d'argent, l'oxyde de mercure, etc., que l'action calorifique décompose totalement en leurs éléments à des températures relativement basses. Mais il n'en est déjà plus de même pour certains, comme l'acide sulfhydrique dont la destruction n'est pas totale; on peut ici saisir facilement l'existence d'une destruction seulement partielle, parce que la réaction est lente et qu'un refroidissement brusque permet pour ainsi dire de saisir les choses en l'état, la combinaison et la décomposition cessant l'une et l'autre par le refroidissement.

Il n'en est plus de même si l'on opère avec l'eau ou l'acide chlorhydrique. On ne trouverait après le refroidissement aucun indice de décomposition ; ce n'est pas que ces corps ne se décomposent pas, mais les températures auxquelles ils se forment étant de beaucoup inférieures à celles auxquelles ils se détruisent, il en résulte que pendant le refroidissement la recombinaison a lieu, et comme dans ces exemples elle est extrêmement rapide, la décomposition nous échappe. On n'arrive à la manifester qu'en se servant des dispositions ingénieuses dues à H. Sainte-Claire Deville, lesquelles permettent de réaliser au sein même des produits en décomposition un refroidissement si brusque qu'une partie des composants se trouvent amenés au-dessous de la température de réaction. Il suffira de signaler ces mémorables expériences qui ont permis de démontrer que les combinaisons réputées les plus stables pouvaient être décomposées par des températures suffisamment élevées; là non plus, la décomposition totale n'est pas atteinte (voir *Dissociation*).

Cependant on n'a pas pu jusqu'ici décomposer certains oxydes, tels que la silice, la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc, etc. Cette propriété précieuse fait de ces substances des matériaux réfractaires au plus haut chef; elle a été mise à profit par M. Moissan dans son four électrique à foyer de chaux ou de magnésie [1]. Là, la température atteinte par l'arc électrique

(1) *Le Four électrique*, par M. H. Moissan. Lib. Steinheil.

dépasse 3500° : la silice, la chaux et la magnésie y fondent et bouillent, sans qu'on observe la production de métal ou d'oxydes nouveaux; cependant, rien ne nous autorise à nier que la volatisation ne soit accompagnée d'une dissociation en métal et oxygène qui se recombineraient lors de la condensation ou dans des parties moins froides. Dans ce même four, M. Moissan a réussi à décomposer les combinaisons les plus stables, telles que pyrophosphate et le silicate de magnésie. Bref, il est un ensemble de corps : silice, chaux, magnésie, etc., dont nous ne savons pas jusqu'ici manifester la décomposition même aux températures extraordinairement élevées de l'arc électrique.

Nous voyons donc l'action bien différente que la chaleur exerce sur les composés exothermiques; les uns se décomposent totalement en leurs éléments sans recombinaison inverse : AzH^3, PH^3, Ag^2O, AzO^2, etc.; d'autres se décomposent partiellement, sans recombinaison par le refroidissement, tel que H^2S, ou avec recombinaison si le refroidissement à quelque durée, tels que H^2O, HCl, CO^2, etc; enfin les derniers résistent à toute tentative de décomposition : CaO, SiO^2, MgO, etc.

En outre, si le corps est composé d'un grand nombre d'atomes, il peut subir ou des décompositions proprement dites, progressives, endothermiques, qui simplifient la molécule primitive (Az^2O^6Hg) ou bien des décompositions exothermiques qui simplifient aussi la molécule, mais les produits exigent ensuite pour leur destruction une plus grande énergie que celle qui s'était dépensée dans la formation du corps ($CH^3\ AzO^3$).

Action du choc ou ébranlement mécanique. — Nous ne connaissons pas d'exemple où cette forme de l'énergie produise la décomposition d'un composé exothermique en ses éléments, mais le choc, par le dégagement subit de chaleur qu'il produit en un point ou même par les déformations qu'il imprime aux positions des atomes dans une molécule, est essentiellement apte à provoquer des décompositions du genre de celle du nitrate de méthyle, lesquelles dégagent de la chaleur par suite de nouveaux arrangements que prennent les divers atomes.

Action de la lumière. — La lumière décompose, comme on le sait, les sels haloïdes d'argent. Ces sels sont formés avec

dégagement de chaleur ; leur décomposition exige donc une certaine consommation d'énergie; mais la quantité de travail fournie par la lumière dans cette circonstance n'est pas bien connue. En effet, on discute encore la question de savoir si l'élément électro-négatif mis en liberté résulte d'une séparation pure et simple du composé binaire en ses éléments, c'est-à-dire avec production d'argent métallique, ce qui absorberait $29^{Cal},4$ avec AgCl, $22^{Cal},7$ avec le bromure et $13^{Cal},8$ avec l'iodure; ou bien s'il se forme un composé moins saturé, tel qu'un sous-chlorure Ag^2Cl ou Ag^nCl, un sous-bromure ou un sous-iodure; ce qui est certain, c'est que la formation de ces composés répondrait aussi à une absorption de chaleur et qu'elle a lieu avec mise en liberté de l'élément haloïde. On connaît les applications que cette action de la lumière a reçue dans l'art photographique.

L'anhydride azotique et l'acide azotique monohydraté sont aussi décomposés par la lumière, non pas en leurs éléments, mais suivant les équations :

$$Az^2O^5 \text{ sol} = 2AzO^2 \text{ gaz} + O \text{ gaz}$$
$$2AzO^3H \text{ liq.} = 2AzO^2 \text{ gaz} + O \text{ gaz} + H^2O \text{ liq.}$$

Ces composés sont exothermiques ($11^{Cal},9$ et $40^{Cal},6$) et leur décomposition absorbe respectivement $3^{Cal},7$ et $29^{Cal},8$. En réalité, le peroxyde d'azote dégagé dans la seconde équation produit avec l'eau et l'acide azotique des réactions ultérieures, mais, même en en tenant compte, la réaction est encore endothermique. Dans ces cas, il n'est donc pas douteux que la lumière n'accomplisse un travail spécial inverse de celui de l'affinité.

Ce même travail est susceptible de s'accomplir dans certains dérivés nitrés et d'en produire l'explosion en vertu de réactions ultérieures que l'oxygène et le peroxyde d'azote formés peuvent provoquer (explosion spontanée des poudres).

Assimilation chlorophyllienne. Accumulation du carbone et de l'hydrogène dans les végétaux. — Parmi les actions que la lumière exerce sur les composés exothermiques, il est absolument nécessaire de citer le phénomène de l'assimilation chlorophyllienne. On sait que les végétaux à chlorophylle décom-

posent l'acide carbonique et l'eau sous l'influence de la lumière solaire pour former des hydrates de carbone :

$$CO^2 + H^2O = CH^2O + O^2.$$

L'équation ci-dessus exprime une interprétation pressentie par M. Berthelot [1] et donnée plus catégoriquement par Wurtz [2] : à savoir que le premier terme de l'assimilation chlorophyllienne serait l'aldéhyde formique lequel par des condensations ou polymérisations consécutives se transformerait en hydrates de carbone. L'auteur, en déterminant la chaleur de formation de l'aldéhyde formique, a trouvé que la réaction

$$CO^2 \text{ diss} + H^2O \text{ liq} = CH^2O \text{ diss} + O^2 \text{gaz}.$$

absorbe la quantité de chaleur énorme de $128^{Cal},7$ [3]. On voit ainsi quelle accumulation d'énergie considérable produit la lumière solaire en transformant les produits inertes et brûlés CO^2 et H^2O en aldéhyde formique. Si l'on admet que ce soit un hydrate de carbone comme le sucre ou l'amidon qui prenne naissance, la quantité de chaleur absorbée descend à 118^{Cal} environ par atome de carbone assimilé.

Les formules CH^2O, $C^6H^{12}O^6$, $(C^6H^{10}O^5)^n$ de l'aldéhyde formique, du glucose ou de l'amidon peuvent aussi s'écrire $C + H^2O$, $C^6 + 6H^2O$, $nC^6 + 5nH^2O$; de là encore le nom d'assimilation du carbone donné au phénomène chlorophyllien. Mais ces formules n'expriment pas la vérité ; en effet la formation des corps ci-dessus à partir du carbone et de l'eau est endothermique, de sorte que ces composés renferment un excès d'énergie par rapport au carbone et à l'eau : non seulement leur combustion donnera la chaleur de combustion du carbone, mais encore et en plus, l'excès d'énergie emmagasinée lors de leur formation.

Là ne se borne pas le phénomène chlorophyllien ; la plante accumule toujours quelque dose d'hydrogène en excès par rapport à la formule d'un hydrate de carbone ; l'auteur a montré que ce phénomène pouvait résulter de dédoublements

(1) *Leçons sur les méthodes de Synthèse*, p. 181, 1864.
(2) *C. R. Ac. Sc*, t. **74**, p. 1366, 1872.
(3) *Ann. de chimie et de phys.*, 7e sér., t. **15**, p. 557.

ultérieurs de l'aldéhyde formique faits avec dégagement de chaleur, grâce à la faible chaleur de formation de ce corps. Exemple :

$$3CH^2O \text{ diss} + H^2O \text{ liq} = CO^2 \text{ gaz} + 2CH^4O \text{ diss}$$
$$= CO^2 + 2[C + H^2O + H^2] + 3 \times 11^{Cal},8.$$

L'énergie lumineuse du soleil accomplit donc chez les végétaux un travail endothermique considérable : on sait que c'est cette accumulation d'énergie par les végétaux qui rend possible la vie animale à la surface du globe en fournissant, d'une part, les aliments combustibles ou plastiques aux animaux pendant que l'oxygène comburant est lui-même, d'autre part, régénéré sans cesse par les végétaux.

Action de l'électricité. Étincelle. — Sous forme d'étincelle l'électricité est singulièrement efficace pour décomposer les corps gazeux; tous ceux que nous avons cités jusqu'ici, l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène silicié, l'acide sulfhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide chlorhydrique et une multitude d'autres sont décomposés, soit totalement, soit partiellement. La décomposition est souvent totale, si l'un des constituants est solide, comme le phosphore, le silicium, le soufre, parce qu'il se dépose sur les parois de l'éprouvette où jaillit l'étincelle et échappe à toute action ultérieure de recombinaison. S'il s'agit de constituants gazeux comme dans le cas de l'anhydride carbonique ($CO + O$), de l'acide chlorhydrique, de la vapeur d'eau, la décomposition a lieu jusqu'à une certaine limite qui n'est pas fixe et oscille avec la durée des expériences. Il se produit des décompositions dont la grandeur est variable et inconstante, ainsi que l'a montré M. Berthelot (*Méc. chim.*, t, II, p. 339-347).

Quant au mécanisme même de l'action de l'étincelle, nous savons qu'il faut l'attribuer à la température extrêmement élevée qu'elle développe sur son passage; cette action calorifique n'influence qu'une faible partie du composé, mais sa répétition par une série d'étincelles peut en accumuler les effets. S'il est vrai qu'une étincelle enflamme une masse quelconque de mélange tonnant ($H^2 + O$) parce qu'il existe sur le trajet de cette étincelle une température très élevée, nous ne pouvons

pas affirmer que sur le trajet même et pendant le trajet de cette étincelle la combinaison a réellement lieu; ce n'est sans doute qu'à une petite distance où la température est compatible avec l'existence de l'eau que se développe en réalité la température utilisable pour la combinaison des éléments. Ne voyons-nous pas, en effet, cette même étincelle décomposer le gaz aqueux? Cette action décomposante a lieu sans doute de préférence dans les parties les plus chaudes, et c'est la très courte durée de l'élévation de température qui permet au milieu ambiant de refroidir et de diffuser les produits formés assez vite pour les amener soit au-dessous de la température de combinaison, soit en deçà de la limite d'inflammation (1). La décomposition ne saurait d'ailleurs se propager, puisqu'elle absorbe de la chaleur; elle s'arrêtera lorsque la chaleur de l'étincelle aura été utilisée pour le travail de décomposition. Cependant s'il arrive un moment où les éléments diffusés dans la masse totale ont pu s'y accumuler jusqu'à la limite d'inflammation, une seule étincelle de plus suffira pour en provoquer la combinaison dans toute l'étendue du mélange, de sorte qu'on reviendra au point de départ. Ainsi s'expliquent les oscillations observées par M. Berthelot dans l'action de l'étincelle sur un gaz donnant naissance à des composés susceptibles de s'unir sous l'influence d'une étincelle. La composition varie par sauts brusques; dans une première phase, l'étincelle accumule lentement les produits de décomposition, pour les recombiner dans une seconde phase qui peut se réduire à la durée d'une étincelle, et ainsi de suite; on conçoit qu'il faudrait un grand hasard pour retrouver le gaz initial.

Effluve. — L'effluve produit des effets moins nets; nous avons signalé son action comme prédisposant surtout aux com-

(1) On oppelle limite d'inflammation lo concentration en deçà de laquelle un mélange combustible et de gaz inerte (ou d'un excès de l'un des deux goz) n'est plus apte à développer assez de chaleur pour assurer la propogotion de la combustion. Rappelons que l'élévation de température théorique $\theta = \frac{q}{pc}$ se trouve réduite à $\theta' = \frac{q}{pc + p'c'}$ si l'on ojoute une mosse p' ne pouvant entrer en combinoison. Si θ' est inférieur à la tempéroture de réaction, celle-ci ne se propagero pas. Lo combinaison pourra cependant être totale, si l'on élève la température ou point de réaction, ou si l'on emploie un grond nombre d'étincelles.

binaisons. Dans son action décomposante sur un composé exothermique, elle produit le plus souvent l'union d'une partie des éléments séparés, avec une partie du composé initial encore existante ou bien elle provoque de nouvelles combinaisons résultant de l'élimination partielle de l'un des éléments.

C'est ainsi qu'elle réalise les réactions suivantes :

$$8H^2S \text{ gaz} = 7H^2 \text{ gaz} + H^2S^x \text{ sol} + (8 - x)S \text{ sol}$$
$$nH^2Se \text{ gaz} = mH^2 \text{ gaz} + H^{2(n-m)} Se^x \text{ sol} + (n - x) Se \text{ sol}$$
$$2PH^3 \text{ gaz} = 5H \text{ gaz} + P^2H \text{ sol}$$
$$5SO^2 = S^2 + S^2O^7 + SO^3 \text{ ou } S^2O^7 + O^3 + S^3$$
$$5CO = CO^2 + C^4O^3 \text{ (sous-oxyde de carbone)}$$

et une multitude de transformations des carbures d'hydrogène sur lesquelles M. Berthelot a appelé l'attention [1].

Action électrolytique. — C'est, par ses résultats, l'action la plus intéressante de l'électricité sur les composés exothermiques. Où la chaleur ne saurait être employée ni efficacement, ni commodément, l'électricité exerce presque toujours une action utilisable, que les corps soient solides, fondus, ou dissous. Enfin, la mise en liberté des éléments peut être suivie de phénomènes secondaires d'une haute importance pour la science pure ou appliquée.

Il suffira de rappeler la découverte des métaux alcalins et alcalino-terreux faite par Davy en électrolysant la potasse, la soude, la lithine, la chaux, la baryte et la strontiane pour faire comprendre l'importance de cette action sur les progrès de la Chimie. Non seulement elle nous dotait d'éléments nouveaux, mais encore elle mettait entre nos mains de puissants agents de décomposition qui ont permis ensuite de préparer le magnésium, le silicium, le bore, l'aluminium. On n'avait jusqu'alors préparé aucune de ces substances, en raison de la grande chaleur de formation de leurs composés.

C'est grâce à la propriété de l'électricité d'être une force que l'on peut ajouter à elle-même sans limite, que ces merveilleux résultats ont pu être obtenus; à une sorte d'équivalence immédiate qui existe presque toujours entre le travail

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 377.

électrique et le travail chimique, le propre de l'électricité étant de ne jamais nécessiter l'intervention de travaux préliminaires. Une quantité donnée d'électricité, moyennant certaines conditions que nous allons indiquer, peut se changer en la forme d'énergie spéciale qui détruit le travail d'affinité que nous avons mesuré sous forme de chaleur. Il suffira donc de chercher à quelle quantité d'électricité correspond cette quantité de chaleur pour résoudre le problème.

L'électricité n'agit que sur la classe de corps composés dits *électrolytes*, mais ses effets secondaires s'appliquent à toutes les classes de corps composés.

Voici très résumés les points théoriques qui président aux lois de l'électrolyse :

L'expérience a montré qu'un coulomb décompose $\frac{1}{96600}$ d'équivalent d'un électrolyte, le coulomb étant défini d'après les conventions relatives aux unités pratiques d'électricité. D'autre part, un coulomb passant dans un conducteur métallique ayant la résistance d'un ohm y développe une quantité de chaleur équivalant au travail d'un joule, soit $0^{cl},24$. Si E (en volts) est la force électromotrice nécessaire pour produire l'électrolyse d'un composé, on voit que le travail électrique nécessaire pour mettre en liberté un équivalent des éléments constituants sera égal à $96600 \times E$ joules, soit, en l'évaluant en calories, à $96600 \times E \times 0,24^{cal}$.

Si nous admettons que tout le travail électrique soit destiné à vaincre les forces de l'affinité, susceptibles, elles aussi, d'équivalence calorifique, nous voyons que la force électromotrice minima nécessaire pour décomposer un corps sera régie par l'équation

$$96600 \times 0,24 \times E = q,$$

q^{cal} étant la chaleur dégagée dans la réaction inverse de celle que produit l'électrolyse. On en tire $E = q \times 0,0000431$, E étant exprimé en volts, c'est-à-dire que pour électrolyser un composé donné il faut employer une force électromotrice déterminée, laquelle est proportionnelle à la chaleur consommée par la formation inverse du composé.

On peut ainsi calculer la force électromotrice nécessaire

pour effectuer une décompositon donnée : ainsi l'eau acidulée, entre deux électrodes de platine, ne saurait être décomposée par une pile Daniell, attendu que la chaleur de formation de l'eau liquide soit $34^{Cal},5$ pour une valence [H ou $O^1/_2$], exige une force électromotrice de $1^{volt},487$ et que la pile de Daniell ne fournit que $1^{volt},06$ environ; mais si l'on ajoute deux éléments en tension, la force électromotrice sera double, soit $2^{volt},12$ et l'électrolyse se fera. Mais elle sera encore impuissante à décomposer le sulfate de soude dissous SO^4Na^2 suivant la réaction :

$$SO^4Na^2 + 3H^2O = \underset{+}{SO^4} + \underset{-}{Na^2} + 3H^2O = \underbrace{SO^4H^2 + O}_{+} + \underbrace{2NaOH + H^2}_{-},$$

laquelle exige $2^{volt},18$ pour 1 H mis en liberté; l'association de 3 piles, 1 pile Daniell, 1 pile zinc-cadmium, 1 pile zinc-platine, dont la valeur totale est de $2^{volt},249$, permettra au contraire cette électrolyse. C'est, nous le répétons, dans cette additivité des forces électromotrices que réside tout l'intérêt et la supériorité de l'emploi de l'électricité; additivité que nous ne concevons pas pour certaines autres énergies, telles que la chaleur : deux masses égales chauffées à 1000° ne sauraient être transformées en une seule à 2000° et l'adjonction en quantité quelconque de masses portées à 1000° à un système ne sauraient nous fournir l'effet d'une température de 2000°; au contraire, il suffit, comme on l'apprend en Physique, d'accoupler dans un sens déterminé une série d'éléments pour obtenir en quelque sorte une source d'électricité dont la force électromotrice est multipliée par le nombre d'éléments ainsi accouplés. Comme d'autre part, l'électricité décompose les combinaisons lorsque la force électromotriee est suffisante, nous possédons en principe le moyen de décomposer les corps sur lesquels elle peut agir.

Inversement, une réaction chimique développe une force électromotrice en rapport avec la chaleur qu'elle dégage et *pour ainsi dire calculable à l'avance.*

On voit ici apparaître cette réciprocité immédiate de l'action électrique et de l'action chimique à laquelle nous avons déjà fait allusion. Hâtons-nous de dire que ce sont là des condi-

tions théoriques; pratiquement, si l'on veut continuer l'électrolyse que commence une force électromotrice déterminée, il faut employer une force électromotrice différente, en raison de phénomènes accessoires dus à la polarisation des électrodes ou aux phénomènes dits de Peltier, lesquels créent le plus souvent des forces électromotrices de sens inverse à celle que l'on veut utiliser.

Enfin c'est seulement quand il s'agit de composés binaires que la destruction en éléments a lieu; si l'on s'adresse à des corps plus complexes, la réaction est en général telle que le métal est séparé au pôle négatif, pendant que le reste de la molécule se rend au pôle opposé. Là, ce reste peut subir des réactions secondaires des plus variées. Il suffira de citer un exemple un peu compliqué, l'électrolyse d'un sel organique, pour montrer comment se font ces réactions. Soit l'acétate de potasse dissous; il donne

$$\underset{+}{CH^3CO^2} \quad \text{et} \quad \underset{-}{K}.$$

D'une part, K décompose l'eau H^2O en $KOH + H$. D'autre part, CH^3CO^2 se dédouble en $CH^3 + CO^2$ et comme CH^3 ne saurait exister libre, sa molécule se double et donne CH^3CH^3. Le résultat final est donc la formation de potasse, d'hydrogène, d'anhydride carbonique et d'éthane.

Quand aux réactions simples sur des corps binaires, on les a appliquées avec succès aux chlorures, fluorures, oxydes et sulfures de quelques métaux. On prépare aujourd'hui le magnésium avec le chlorure fondu qui se scinde en Mg et Cl^2; l'aluminium avec du fluorure et de l'oxyde fondus ; les réactions sont alors

$$Al^2Fl^6 = \underset{-}{Al^2} + \underset{+}{Fl^6}$$

$$Al^2O^3 + Fl^6 = Al^2Fl^6 + O^3\text{..., etc.}$$

Quand on opère sur des acides ou des sels dissous, on met le plus souvent en liberté au pôle positif des radicaux tels que OH, AzO^3, SO^4, CO^3, Cl, Br, I, et au pôle positif de l'hydrogène provenant de l'électrolyse directe de l'acide ou de la décomposition de l'eau par un métal alcalin mis en liberté.

Les premiers peuvent produire des effets d'oxydation ou de substitution, tandis que les seconds peuvent produire des effets de réduction ; on a déjà utilisé ces résultats aussi bien pour créer des produits organiques que des produits minéraux et les succès obtenus permettent l'espoir d'une ample moisson.

Nous n'entrerons pas dans plus de détail. Il suffira d'avoir fait remarquer le rôle précieux de l'électricité dans la décomposition des corps et montré que les éléments ainsi mis en liberté peuvent produire diverses réactions utilisables secondairement.

Action calorifique de l'électricité. — Nous avons indiqué les effets de l'arc électrique en tant qu'agent calorifique et montré que certaines substances étaient réfractaires à toute décomposition. Dans ces cas, le courant électrique n'agit pas autrement que comme source de températures très élevées.

Transformations des composés exothermiques chez les êtres vivants. — En dehors de la réaction endothermique signalée (p. 44) chez les végétaux chlorophyllés, laquelle exige le concours de la lumière solaire qui fournit l'énergie nécessaire à sa réalisation, nous ne connaissons guère chez les végétaux ou les animaux de réaction qui absorbe de la chaleur; chez les végétaux, peut-être pourrait-on ajouter que certaines réactions dues à l'influence de l'électricité atmosphérique puissent être endothermiques, mais on n'a pas encore découvert jusqu'ici de réaction simple attribuable à cette cause et nous sommes dans une ignorance complète sur ce sujet, bien que le rôle possible de cette électricité ait été mis hors de doute par les expériences de M. Berthelot (*Mécanique chimique*, t. II, p. 387).

Si, chez les végétaux ou les animaux, certaines autres transformations peuvent se faire qui soient endothermiques, prises isolément, nous sommes autorisés à les mettre sur le compte de réactions simultanées exothermiques. En effet, celles-ci sont assez intenses quelquefois pour élever la température de beaucoup d'êtres vivants notablement au-dessus du milieu ambiant; en tout cas, la chaleur qui en résulte peut se manifester par l'existence de mouvements propres dont est privée la matière inerte.

Cette source de chaleur provient d'une série de transformations de composés pris sous forme d'aliments : transformations qui se traduisent le plus souvent par des simplifications de la molécule initiale : oxydation, hydratation ou dédoublement. Ces simplifications portent presque toujours sur des composés exothermiques et rappellent assez les dégradations de la molécule que nous avons signalées précédemment (p. 36) : elles ne constituent pas un retour vers les éléments, mais vers des termes plus stables, résultant de la transformation.

Il est des cas où les composés exothermiques subissent des réactions fort simples, du moins, eu égard seulement à la réaction prédominante : telles sont les fermentations produites par les microorganismes ; comme le phénomène principal l'emporte de beaucoup par sa quotité sur les réactions secondaires, il est facile de voir que la réaction dominante est exothermique. Exemples :

Fermentation alcoolique :

$$\underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6 \text{ diss}} = 2CO^2 \text{ diss.} + \underset{\text{Alcool}}{2C^2H^6O \text{ diss.}} + 44^{\text{Cal}},2.$$

Fermentation lactique :

$$C^6H^{12}O^6 \text{ diss.} = \underset{\text{Acide lactique.}}{2C^3H^6O^3 \text{ diss.}} + 34^{\text{Cal}} \text{ (environ).}$$

Fermentation ammoniacale de l'urée :

$$\underset{\text{Urée}}{CO(AzH^2)^2 \text{ diss.}} + 2H O^2 \text{ liq.} = \underset{\text{Carbonate d'ammoniaque.}}{CO^3(AzH^4)^2 \text{ diss.}} + 6^{\text{Cal}} \text{ (environ).}$$

Fermentation acétique :

$$\underset{\text{Alcool}}{C^2H^6O \text{ diss.}} + O^2 \text{ gaz} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2 \text{ diss.}} + H^2O \text{ liq.} + 114^{\text{Cal}},2$$

Fermentations oxydantes :

Toutes très exothermiques.

Etc.

Cela se conçoit assez facilement, le microorganisme qui provoque la transformation ne pouvant emprunter sa force qu'au milieu ambiant, ici, la solution fermentescible ; il ne saurait créer des composés résultant d'une réaction endothermique au total. Ce fait évidemment général s'étend à toutes les fermentations.

Nous n'insisterons pas davantage; nous tenions seulement à signaler ces modes de destruction des composés exothermiques propres aux êtres vivants qui en tirent la source de leur énergie, quelle que soit la complexité de leur organisation : ce que nous venons de dire des fermentations microbiennes s'étend aux actions diastasiques pures par lesquelles on admet aujourd'hui que les cellules de l'être vivant s'assimilent les aliments et les transforment en produits utiles à l'organisme.

Comme chaque jour amène sur ce sujet de nouvelles découvertes qui tendent à attribuer le phénomène chimique simultané à l'action de diastases secrétées par la cellule, il suffira dans cette dernière hypothèse de reporter sur l'action diastasique les transformations exothermiques signalées plus haut. Le sens général n'en reste pas moins le même : un être agissant par ses diastases ne produit que des réactions exothermiques, au même titre qu'un agent de contact; il possède la faculté spéciale de provoquer les travaux préliminaires nécessaires à la réaction, faculté qui ne comprend souvent dans le champ de son action qu'un nombre de corps bien délimités.

Il ne paraît donc y avoir sur notre globe qu'une source d'énergie pour les êtres qui ne possèdent point d'assimilation chlorophyllienne : ce sont les transformations exothermiques qu'ils font subir aux matières que les végétaux élaborent à partir des matériaux inertes CO^2, H^2O, AzO^3H, etc., grâce à l'énergie empruntée directement à la radiation du Soleil. Cet astre apparaît ainsi en dernier lieu, comme seule cause de la vie sur le globe terrestre.

CHAPITRE III

Composés endothermiques.

Formation. — Synthèse de l'acétylène. — Réactions indirectes. — État naissant. — Propriétés des composés endothermiques : stabilité vis-à-vis de la chaleur, de la lumière, du choc, de l'électricité.

I. — Formation.

Les composés formés avec absorption de chaleur exigent pour se produire le concours d'énergies étrangères à celles de leurs composants. Aussi ne se forment-ils guère directement : dans les cas exceptionnels où ils prennent naissance directement, ces composés réclament le concours d'un agent auxiliaire, tel que la chaleur et l'électricité, ou bien encore et le plus souvent le développement simultané d'une autre réaction. En un mot, il faut apporter aux éléments une énergie étrangère qui soit capable d'effectuer le travail nécessaire pour la formation de cet ordre de composés.

Le moyen le plus employé pour réaliser la formation d'un composé endothermique réside dans l'exécution d'une série de réactions successives dont la dernière donne naissance au composé visé : c'est la méthode des réactions indirectes si féconde dans la production des composés.

Comme pour les composés exothermiques il faut souvent un travail préliminaire pour déterminer la réaction, mais avec cette différence considérable que l'énergie auxiliaire ne se borne pas à déterminer la réaction, mais que son travail propre fournit l'énergie nécessaire pour constituer le composé.

Nous étudierons successivement l'emploi de la chaleur, de l'électricité, et des réactions indirectes pour préparer les composés endothermiques.

Chaleur. — L'action de cet agent ne pourra être efficace qu'autant qu'à la température où on l'exerce le composé pourra subsister soit pendant cette action, soit après le refroidissement.

Toute une catégorie de corps rentrent immédiatement dans cette modalité de l'action calorifique : ce sont les composés endothermiques à décomposition limitée, c'est-à-dire dissociables. On sait qu'à une température donnée de tels corps se forment à partir de leurs éléments jusqu'à une limite déterminée, la même qu'offre la décomposition des mêmes corps à cette même température. Tels sont l'acide iodhydrique, l'acide sélénhydrique, le sulfure de carbone et autres pour lesquels on a, à la température ordinaire :

$$\text{H gaz} + \text{I gaz} = \text{HI gaz} \quad - 0^{\text{Cal}},8$$
$$\text{H}^2 \text{ gaz} + \text{Se métall.} = \text{H}^2 \text{ Se gaz} - 25^{\text{Cal}},1$$
$$\text{C diam.} + \text{S}^2 \text{ solide} = \text{CS}^2 \text{ liq.} \quad - 19^{\text{Cal}}, \quad \text{etc.}$$

Pendant tout l'intervalle considérable de température où ces corps sont dissociés, leur formation a lieu, mais elle est limitée par la réaction inverse de décomposition qui régénère les éléments. Différents facteurs, tels que la concentration des produits (quantité de matière dans l'unité de volume), l'excès de l'un des composants, le temps de chauffe et, enfin et surtout, la température modifient plus ou moins profondément les rapports suivant lesquels existent les quantités du composé et des composants, mais un temps de chauffe suffisant conduit toujours au même rapport, les autres circonstances étant identiques d'ailleurs.

Les combinaisons et décompositions précitées ne sont pas instantanées et peuvent être facilement constatées après le refroidissement, mais il n'en est plus de même de la formation des corps qui prennent naissance à des températures supérieures à celles de leur décomposition; il faut alors user du même artifice qui a servi à M. Saint-Claire Deville pour constater la dissociation des composés exothermiques à recombinaison très rapide : un refroidissement brusque est nécessaire pour empêcher les décompositions qui auraient infailliblement lieu dans les parties moins chaudes de l'appareil. C'est ainsi que MM. Troost et Hautefeuille ont pu changer l'oxygène en ozone, à 1400°;

$$3\text{O}^2 = 2\text{O}^3 \quad - 2 \times 30^{\text{Cal}},7.$$

En vérité, on connaît bien peu (et peut-être même ne con-

naît-on aucune combinaison totale) de composés endothermiques prenant ainsi naissance directement. La même observation s'étend aux autres modes de formation directe. Cependant, quelques-uns de ces corps, comme le sulfure de carbone, ne sont pas formés autrement; mais, quand on veut faire de cette méthode un moyen de préparation, on a soin d'entraîner le corps formé au fur et à mesure. C'est ce qui se passe dans la préparation industrielle du sulfure de carbone; c'est ce qui se passe aussi quand un courant continuel de H^2 réagit sur du sélénium, du tellure fondus; le composé qui limitait la réaction étant entraîné hors du champ de celle-ci, il en naît une nouvelle proportion qui s'élimine à son tour, de sorte qu'on pourra ainsi transformer totalement une masse quelconque de Se, Te en H^2Se, H^2Te par un courant de H^2.

Ici d'ailleurs se place une observation importante : les nombres négatifs donnés ci-dessus se rapportent aux substances prises toutes à la température actuelle (vers 15°) et nullement à l'état réel correspondant à la température de combinaison; ils se trouvent, à cette température, profondément modifiés, surtout dans les cas où le carbone intervient. L'influence de l'élévation de température donne de nouveaux chiffres, et c'est seulement sur ces chiffres que doit reposer l'évaluation de l'énergie calorifique mise en jeu dans l'action chimique.

On conçoit que les agents dits de contact (corps poreux, platine) qui par eux-mêmes n'apportent aucune énergie propre ne puissent provoquer de combinaisons endothermiques; cependant par la condensation de la matière que de tels agents exercent sur les gaz, ils peuvent activer la marche de la réaction, le système réagissant étant placé, bien entendu, dans les conditions où celle-ci se réalise. Par l'action condensante qu'ils exercent, ces corps multiplient les rencontres des molécules plus nombreuses et, partant, augmentent leur action mutuelle. C'est ainsi que M. Hautefeuille a constaté que la décomposition de l'acide iodhydrique était très rapide à une température déterminée si l'on faisait intervenir un corps poreux; la nature de l'équilibre final n'étant, d'ailleurs, pas changée.

Lumière. — Nous ne connaissons pas de synthèse d'un

composé endothermique provoquée par la lumière à partir des éléments.

Électricité. — L'électricité, par contre, peut agir sous les formes déjà signalées ; mais nous n'aurons à nous occuper que de l'action de l'étincelle, de l'arc et de l'effluve électriques, l'action électrolytique étant, nous l'avons vu, surtout apte à fournir la forme d'énergie nécessaire aux décompositions des composés exothermiques.

Étincelle. — L'étincelle agissant dans un mélange gazeux pour provoquer une réaction endothermique n'agit que pendant le temps de sa durée, l'action provoquée ne se propageant pas, puisqu'elle absorbe de l'énergie ; aussi les réactions de cet ordre sont-elles souvent promptement limitées, l'action destructive de l'étincelle, signalée pour les composés exothermiques, devant ici s'exercer plus efficacement encore, puisque la décomposition dégage de la chaleur. L'expérience ne permet en effet de réaliser aucune synthèse totale.

L'étude de l'action de l'étincelle sur un mélange d'oxygène et d'azote va fixer les idées sur ce point ; on voit alors rapidement se former des vapeurs nitreuses :

$$\text{Az gaz} + O^2 \text{ gaz} = AzO^2 \text{ gaz} \qquad - 2^{Cal},5 ;$$

mais la réaction n'est jamais complète et il subsiste toujours de l'oxygène et de l'azote en vertu de la réaction inverse :

$$AzO^2 = \text{Az gaz} + O^2 \text{ gaz} \qquad + 2^{Cal},5.$$

Cette dernière est elle-même limitée ; après dix-huit heures, le peroxyde d'azote n'est pas totalement détruit ; on trouve que le mélange $Az + O^2 + Az O^2$ se répartit ainsi :

$$Az = 28 \text{ vol} ; \qquad O = 56 \text{ vol} ; \qquad AzO^2 = 14 \text{ vol}.$$

Les actions décomposantes et combinantes semblent s'arrêter à cette composition ; mais si l'on élimine la vapeur nitreuse au fur et à mesure de sa production par un alcali, on peut provoquer une réaction totale entre les éléments : c'est la célèbre expérience de Cavendish.

L'étude approfondie de l'action de l'étincelle sur les autres composés oxygénés de l'azote montre que ceux-ci ne peuvent se former directement ; mais leur destruction ménagée permet

de saisir des phases intéressantes. Ainsi, le bioxyde d'azote ou oxyde azotique AzO donne d'abord naissance aux réactions simultanées et partielles :

$$4\mathrm{AzO} = \mathrm{Az^2O} + \mathrm{Az^2O^3}; \qquad 2\mathrm{AzO} = \mathrm{Az} + \mathrm{AzO^2}.$$

Ni l'anhydride azoteux Az^2O^3, ni l'oxyde azoteux ou protoxyde d'azote Az^2O ne prennent naissance à partir des composants. Et, en effet, si on continue le flux d'étincelles, ces combinaisons se détruisent à leur tour en vertu des réactions suivantes :

$$\mathrm{Az^2O} = \mathrm{Az^2} + \mathrm{O}; \qquad \mathrm{AzO} + \mathrm{O} = \mathrm{AzO^2}; \qquad \mathrm{Az^2O^3} + \mathrm{O} = 2\mathrm{AzO^2}.$$

et au bout de dix-huit heures on ne retrouve plus que du peroxyde d'azote en présence d'oxygène et d'azote ; 100 volumes d'AzO donnent finalement :

$$\mathrm{Az} = 43{,}5 \text{ vol}; \qquad \mathrm{O} = 37 \text{ vol}; \qquad \mathrm{AzO^2} = 13 \text{ vol}.$$

La disparition du protoxyde d'azote dans ces expériences indique que l'étincelle doit le décomposer ; et, en fait, 100 vol de ce gaz se résolvent finalement en :

$$\mathrm{Az} = 88 \text{ vol}; \qquad \mathrm{O} = 25 \text{ vol}; \qquad \mathrm{AzO^2} = 25 \text{ vol};$$

par suite des réactions simultanées :

$$\mathrm{Az^2O} = \mathrm{Az^2} + \mathrm{O}; \qquad 2\mathrm{Az^2O} = \mathrm{AzO^2} + 3\mathrm{Az}.$$

Ces expériences suffisent pour mettre en évidence les stabilités diverses des composés oxygénés de l'azote vis-à-vis de l'étincelle électrique ; tous ces composés sont endothermiques, mais inégalement :

$$\begin{aligned}
\mathrm{Az^2} + \mathrm{O} &= \mathrm{Az^2O} - 20^{\mathrm{Cal}},6\,;\\
\mathrm{Az} + \mathrm{O} &= \mathrm{AzO} - 21\,,6\,;\\
\mathrm{Az^2} + \mathrm{O^3} &= \mathrm{Az^2O^3} - 21\,,4\,;\\
\mathrm{Az} + \mathrm{O^2} &= \mathrm{AzO^2} - 2\,,5.
\end{aligned}$$

Aussi voyons-nous toujours apparaître le dernier, qui est de beaucoup le moins endothermique et peut se former à partir des deux précédents avec dégagement de chaleur :

$$\begin{aligned}
\mathrm{AzO} + \mathrm{O} &= \mathrm{AzO^2} + 19^{\mathrm{Cal}},1\\
\mathrm{Az^2O^3} + \mathrm{O} &= 2\mathrm{AzO^2} + 16\,,4 = 2 \times 8^{\mathrm{Cal}},2\,;
\end{aligned}$$

nous voyons également pourquoi le bioxyde d'azote AzO ne se

forme pas dans les circonstances étudiées : celles-ci comportent un excès d'oxygène et on sait qu'il se combine directement avec ce gaz en donnant de l'anhydride azoteux ou du peroxyde d'azote, avec dégagement de chaleur; au contraire, le protoxyde Az^2O peut exister momentanément, car il ne se combine pas directement avec l'oxygène (Berthelot).

L'étincelle agissant sur l'oxygène seul le change partiellement en ozone; mais cette modification remarquable a surtout lieu sous l'influence de l'effluve; elle se produit aussi pendant l'électrolyse de l'eau acidulée. Dans tous les cas elle n'est que partielle.

Arc voltaïque. — C'est au moyen de l'arc voltaïque que M. Berthelot, en 1862, a réalisé la synthèse de l'acétylène C^2H^2 par l'union de l'hydrogène et du carbone. La production de ce carbure et les synthèses nouvelles que l'illustre savant en a fait jaillir en multitude ont donné à cette découverte la plus haute portée philosophique et scientifique qu'il soit permis d'atteindre. Nous ne saurions mieux expliquer ici le mécanisme de cette synthèse et les considérations qu'elle suggère qu'en les puisant dans l'ouvrage de M. Berthelot (*Mécanique chimique*, t. II, p. 334).

« La réaction C^2 diam $+ H^2$ gaz $= C^2H^2$ gaz $- 58^{Cal},1$ se réalise dans l'arc électrique. C'est là une réaction fondamentale et le point de départ de la synthèse organique. Elle paraît due à l'union du carbone gazeux et de l'hydrogène libre, la réaction étant accomplie à une température assez élevée pour réduire le carbone à l'état de gaz.

« Ce dernier phénomène mérite quelque attention; surtout si l'on remarque qu'il a été déjà précédé par un certain changement isomérique, attesté par les observations relatives à l'influence de la chaleur sur le carbone. Nous avons ici l'exemple d'une combinaison directe, accomplie avec une absorption de chaleur considérable — $58^{Cal},1$ d'après mes mesures. Une telle absorption est due nécessairement au travail accompli par l'arc électrique. Mais deux effets distincts sont produits ici : la vaporisation du carbone et la combinaison proprement dite.

« Or la vaporisation du carbone ne paraît pas pouvoir être assimilée à la vaporisation d'un élément solide ordinaire, tel

que l'iode ou le mercure ; elle représente en outre toute la série des travaux nécessaires pour détruire l'effet des condensations ou polymérisations successives qui ont amené le carbone à son état actuel : j'ai insisté ailleurs sur les différences qui existent à cet égard entre le carbone et les autres éléments *Mécanique chimique*, t. II, p. 137). Il est permis de supposer que l'électrisation, ou plutôt l'échauffement, que l'arc électrique détermine a pour résultat de changer l'état isomérique du corps simple en le ramenant à un état comparable à celui d'un gaz non condensé tel que l'hydrogène. On réaliserait ainsi tout d'abord un travail supérieur à l'absorption totale de chaleur observée dans la combinaison. Puis, la combinaison elle-même, devenue possible, s'effectuerait directement et avec ses caractères ordinaires, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur, entre le carbone gazeux et l'hydrogène gazeux.

« Précisons davantage cette hypothèse. Il s'agit de déterminer par induction la quantité de chaleur que le carbone devrait absorber pour acquérir l'état nouveau, gazeux et non condensé. que nous supposons précéder la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène. Voici le point de départ de ces inductions, destinées à préciser les idées plutôt qu'à fournir une valeur absolue.

« Lorsque deux éléments se combinent directement en proportions multiples, le premier composé est, en général, celui qui dégage le plus de chaleur, toutes choses égales d'ailleurs.

« Cependant les formations de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique, au moyen du carbone pris sous sa forme actuelle, font exception à la loi. En effet, l'union du carbone avec l'oxygène pour former l'oxyde de carbone

$$\text{C diam} + \text{O gaz} = \text{CO gaz}$$

dégage seulement $26^{\text{Cal}},1$. Tandis que l'union de l'oxyde de carbone avec la même quantité d'oxygène, pour former l'acide carbonique

$$\text{CO gaz} + \text{O gaz} = \text{CO}^2 \text{ gaz}$$

dégage $68^{\text{Cal}},2$. Supposons que ces deux réactions soient réelle-

ment comparables, lorsque le carbone est amené à un état moléculaire nouveau, répondant à la forme gazeuse. Admettons encore, pour simplifier, qu'à partir de cet état hypothétique, la formation de l'oxyde de carbone dégage la même quantité de chaleur que celle de l'acide carbonique, soit $68^{Cal},2$. Il y aurait alors $42^{Cal},1$ aborbées par le double fait de la volatisation et du changement isomérique de 12 grammes de carbone, ehangement que nous supposons précéder la combinaison.

« Or ce chiffre suffit pour que la formation directe de l'acétylène puisse avoir lieu avec dégagement de chaleur, à la façon de toutes les autres combinaisons directes.

« En effet la formation directe de l'aeétylène avec le carbone et l'hydrogène pris dans leur état actuel,

$$C^2 \text{ diam} + H^2 \text{ gaz} = C^2H^2 \text{ gaz},$$

absorbe $58^{Cal},1$, chiffre inférieur à $2 \times 42^{Cal},1$.

« Ainsi il y aurait au moins $26^{Cal},1$ dégagées dans la combinaison du carbone gazeux et de l'hydrogène gazeux, avec formation de protohydrure de carbone. C'est un dégagement de chaleur comparable à celui qui se développe dans la formation du même volume de gaz chlorhydrique.

« L'influence spéciale de l'arc électrique pour provoquer cette synthèse exceptionnelle se trouverait ainsi ramenée à la simple action de l'échauffement. »

Nous voyons donc d'après ces lignes que dans la production de l'acétylène il suffit de se demander ce que devient sa chaleur de formation à 4000°. Nous savons (p. 12) que l'on a

$$Q_{4000^\circ} = Q_{t_0} + U - V,$$

où U est la chaleur absorbée par les composants de 0 à 4000° et V la chaleur rendue par l'acétylène de 4000 à 0°. Nous ignorons la grandeur de ces deux valeurs, mais le raisonnement de M. Berthelot indique que dans le terme U il existe un facteur égal au moins à $+ 84^{Cal},2$, chaleur nécessitée par le passage du carbone à l'état gazeux. Du reste, pour justifier cette conception, il suffit de rappeler que dès les basses températures la chaleur spécifique du carbone varie considérable-

ment, variation certainement en rapport avec des travaux internes spéciaux, tels que la dépolymérisation des agrégats qui constituent la molécule carbonée.

Effluve. — Il y a peu de chose à ajouter à ce que nous avons dit pour les composés exothermiques. Signalons seulement ici l'ozone, bien que ce corps soit une combinaison de l'oxygène avec lui-même; la chaleur, l'étincelle et l'électrolyse peuvent le former, mais c'est surtout l'effluve qui est singulièrement efficace pour sa production, production d'autant plus abondante que la température est plus basse. On doit évidemment admettre que c'est la transformation directe de l'énergie électrique qui provoque la réaction endothermique :

$$3O^2 = 2O^3 - 2 \times 30^{Cal},7.$$

Réactions d'entrainement. Il peut arriver qu'une réaction chimique qui dégage beaucoup de chaleur permette la formation de composés endothermiques parmi les éléments présents dans cette réaction. Cela arrive souvent en chimie organique, où quelques centièmes d'un produit inattendu viennent se mélanger aux produits principaux : c'est ainsi que la décomposition de l'acétate de soude par les alcalis ne donne pas seulement le méthane, mais encore un peu de propylène ou d'éthylène, composés endothermiques.

L'énergie développée par le phénomène principal permet ces réactions à côté dont l'intensité varie d'ailleurs avec les conditions expérimentales. Ces sortes de phénomènes se rattachent aux suivants; ils en diffèrent seulement par la dose du composé endothermique produit.

Réactions indirectes. — Nous avons déjà vu combien l'utilisation des réactions indirectes était utile pour former les composés exothermiques que nous ne savons préparer par l'union directe des éléments, et nous avons dit que cette méthode était générale. Il est seulement nécessaire que la réaction connexe choisie pour atteindre le résultat dégage, et au delà même, la quantité de chaleur absorbée par le composé : on peut représenter cet ordre de réactions soit sous forme d'une équation unique, soit par des équations distinctes. C'est ce qu'un exemple va faire saisir : soit l'hydrogène arsenié, pour

lequel on a :

$$\text{As sol} + \text{H}^3 \text{ gaz} = \text{AsH}^3 \text{ gaz} - 44^{\text{Cal}},2.$$

On obtient facilement ce gaz en attaquant l'arséniure de zinc As^2Zn^3 par l'acide sulfurique étendu.

On a, en effet,

$$\text{As}^2\text{Zn}^3 \text{ sol} + 3\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ diss} = 3\text{SO}^4\text{Zn diss} + 2\text{AsH}^3 \text{ gaz} + 25^{\text{Cal}},9 - q,$$

q étant un petit nombre représentant la chaleur de combinaison du zinc avec l'arsenic. On peut supposer par la pensée que l'acide attaque le zinc :

$$3\text{Zn sol (comb. à As)} + 3\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ diss} = 3\text{SO}^4\text{Zn diss} + 3\text{H}^2 \text{ gaz} + 3 \times 38^{\text{Cal}},1 - q,$$

et que l'hydrogène ainsi dégagé avec $38^{\text{Cal}},1$ en plus agit sur l'arsenic :

$$\text{As}^2 + (3\text{H}^2 + 3 \times 38^{\text{Cal}},1 - q) = 2\text{AsH}^3 \text{ gaz} + 25^{\text{Cal}},9 - q,$$

l'apport de $3 \times 38^{\text{Cal}},1 - q$ étant plus que suffisant pour compenser la formation de $2AsH^3$, qui n'absorbe que $2 \times 44^{\text{Cal}},2$; mais cette deuxième façon de concevoir la réaction n'est nullement nécessaire et l'équation unique suffit amplement dans la circonstance.

État naissant. — Comme l'hydrogène libre ne manifeste, en général, que peu de tendance à s'unir aux corps, même pour former des composés exothermiques, on a attribué à l'hydrogène exerçant son action au moment même de sa mise en liberté un état spécial, dit *état naissant ;* il peut alors, en effet, produire des désoxydations ou réductions et des hydrogénations irréalisables avec l'hydrogène libre. Mais la conception d'un état particulier, naissant, n'est aucunement nécessaire; l'apport d'énergie dû à la réaction permet de tout expliquer sans avoir recours à aucune autre raison que celles des réactions possibles en vertu de cet apport d'énergie.

On a encore considéré comme rationnel d'attribuer l'activité que manifeste l'hydrogène naissant à ce que ses atomes non encore groupés en molécules sont doués de toute leur énergie et peuvent l'exercer vis-à-vis des corps en présence avant de l'exercer sur eux-mêmes. Outre ce qu'une semblable concep-

tion comporte d'hypothétique, on peut lui faire plusieurs objections. Il faut supposer dans le cas d'H naissant engendré par le zinc et l'acide sulfurique que l'union de l'atome d'hydrogène avec lui-même ne dégage pas plus de $38^{Cal},1$; en effet, si

$$H + H = H^2 + > 38^{Cal},1,$$

on a

$$SO^4H^2 \text{ diss} + Zn = SO^4Zn \text{ diss} + H + H + < 0,$$

c'est-à-dire une réaction endothermique, et dans ce cas il faut admettre que l'état naissant de l'hydrogène résulte d'une réaction qui absorbe de la chaleur. Si, au lieu de zinc et d'acide sulfurique, nous employions de l'acide chlorhydrique et de l'étain, dont l'action mutuelle ne dégage que $1^{Cal},3$ et effectue aussi certaines hydrogénations attribuables également à l'état naissant, il faudrait admettre que $H + H = H^2 + < 1^{Cal},3$, sinon la réaction $2\,HCl + Sn = Sn\,Cl^2 + H + H$ serait endothermique, etc. Ainsi donc l'hypothèse de la séparation de la molécule H^2 en 2 atomes H, avec effets hydrogénants attribuables aux seuls atomes séparés, entraîne avec elle ou bien la possibilité de réactions endothermiques ou bien l'existence de très faibles affinités entre les deux atomes d'hydrogène dans la molécule. Si on rejette la première conséquence, il ne reste que la question de la grandeur de l'affinité des atomes d'hydrogène pour eux-mêmes. Sur ce point, nous sommes malheureusement fort peu renseignés, mais il est plausible de croire cette grandeur très considérable. En effet, la molécule d'hydrogène présente une stabilité telle que ce corps constitue le prototype des gaz conservant dans d'immenses intervalles de température et de pression des propriétés très voisines de celles des gaz parfaits; il semble que la molécule subsiste inaltérée dans ces intervalles, d'où résulte la constance des lois qui la régissent.

On peut cependant avoir à ce sujet quelques données approximatives : V. Meyer a montré que la molécule du chlore commence à décomposer en atomes vers 1200°; en faisant certaines suppositions et en s'appuyant sur ce fait que dans l'intervalle de dissociation la chaleur spécifique augmente considérablement, on est porté à attribuer à la scission de Cl^2 en $Cl + Cl$ une

absorption d'au moins 30^{Cal}. La molécule H^2, étant plus stable, doit exiger vraisemblablement un travail plus considérable encore.

Nous pouvons conclure en n'attribuant les effets d'hydrogénation produits par l'hydrogène naissant à aucune autre cause qu'à la nature exothermique de la réaction totale.

On a d'ailleurs donné au mot *naissant* une extension considérable en désignant par là l'état d'un corps agissant, par suite du milieu où il se trouve mis en liberté, d'une façon favorable aux réactions. C'est ainsi que la chimie organique utilise l'oxygène naissant, les acides naissants, etc. engendrés par les mélanges chromiques, les chlorures d'acides, etc. C'est substances doivent, elles aussi, leur activité spéciale à la chaleur que produit la réaction qui les libère.

Telle est encore, en effet, la formation du chlorure d'azote que l'on réalise si facilement au moyen du chlore et du chlorhydrate d'ammoniaque. Avec l'hypothèse d'états naissants, il faudrait supposer ici de l'azote naissant; les réactions qui se rapportent au chlorure d'azote sont les suivantes :

$$Az + Cl^3 = AzCl^3 - 38^{Cal},1$$

$$AzH^4Cl \text{ diss} + 3Cl^2 \text{ diss} = AzCl^3 \text{ liq} + 4HCl \text{ diss} + 37^{Cal},7$$

ou

$$\begin{cases} AzH^4Cl \text{ diss} + 3/2Cl^2 = 4HCl \text{ diss} + \frac{1}{2} Az^2 \text{ gaz} + 80^{Cal},3 \\ \frac{1}{2} Az^2 \text{ gaz } [+ 80^{Cal},3] + 3/2Cl^2 \text{ diss} = AzCl^3 \text{ liq} + 37^{Cal},7. \end{cases}$$

Les secondes équations supposent que l'azote garde les $80^{Cal},5$ engendrées par la première réaction, tandis que l'équation unique ne suppose aucune hypothèse de se genre.

On pourrait multiplier les exemples de cet ordre.

Enfin il est des composés endothermiques que l'on peut produire par addition simple, mais en partant de composés plus endothermiques : c'est ainsi que l'éthylène (chal. de formation — $14^{Cal},6$) prend naissance à partir de l'acétylène et de l'hydrogène et que la benzine (chal. de formation — $11^{Cal},3$), se produit par condensation de l'acétylène sous l'influence de la chaleur; de même encore l'acétylène s'unit à l'azote, et le cyanogène à l'hydrogène pour donner l'acide cyanhydrique (chal. de formation — $24^{Cal},8$). Toutes ces réactions sont exo-

thermiques :

$$C^2H^2 \text{ gaz} + H^2 \text{ gaz} = C^2H^4 \text{ gaz} + 43^{Cal},5$$
$$3C^2H^2 \text{ gaz} = C^6H^6 \text{ liq} + 163,0$$
$$C^2H^2 \text{ gaz} + Az^2 \text{ gaz} = 2CAzH \text{ liq} + 8,5$$
$$C^2Az^2 \text{ gaz} + H^2 \text{ gaz} = 2CAzH \text{ liq} + 23,4$$

C'est précisément à leur qualité de composés endothermiques, c'est-à-dire de substances ayant emmagasiné une certaine dose d'énergie qu'est due la facilité de réaction de tels corps agissant en quelque sorte comme des radicaux. Il en est de même de certains composés endothermiques, tels que la pyridine, la quinoléine, les nitriles.

On conçoit l'avantage qu'il y a à obtenir des corps doués, par rapports à leurs éléments, d'une énergie supplémentaire très propre à se manifester dans les réactions ultérieures, et par conséquent aptes à des additions ou à des modifications multiples et à des réactions actives. C'est ainsi que l'ozone effectue une foule d'oxydations que l'oxygène ordinaire ne saurait effectuer ; que le protoxyde d'azote entretient facilement la combustion ; que le sulfure de carbone brûlant dans une atmosphère de bioxyde d'azote produit une température assez élevée pour communiquer à la flamme les propriétés actiniques de la lumière solaire (combinaison de H avec Cl). Dans toutes ces réactions, la chaleur absorbée par les corps au moment de leur formation s'ajoute à celle que produirait l'oxygène libre agissant sur les éléments oxydables.

Les phénomènes qui accompagnent ou suivent la production des composés endothermiques sont nuls ; la réaction cesse avec la cause ; il n'y a donc sous ce rapport aucun phénomène analogue à ceux que nous avons signalés pour les composés exothermiques (p. 31).

II. — PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS ENDOTHERMIQUES

Stabilité. — Les composés endothermiques constituent des réunions d'éléments possédant une énergie supérieure à celle des éléments isolés. Le retour aux éléments a lieu avec dégagement de chaleur, ce qui le rend souvent très facile ; mais si d'aucuns composés présentent une faible stabilité, d'autres,

sont apparemment très stables vis-à-vis d'une influence déterminée; apparemment, car nous verrons que le choix de l'agent de décomposition et la façon dont on exerce son action permettent toujours la décomposition.

Avant d'aller plus loin, demandons-nous comment il se fait qu'un composé endothermique puisse exister. Pourquoi ne se détruit-il pas aussitôt en ses éléments, puisque cette décomposition engendre un travail positif? La réponse à ces questions est la même qui nous a permis d'expliquer pourquoi un composé exothermique ne se fait pas toujours spontanément à partir de ses éléments. Rappelons que dans nos équations thermiques nous n'exprimons que des différences et que les éléments libres sont non des atomes, mais des molécules. En écrivant

$$\text{Az gaz} + \text{Cl}^3\ \text{gaz} = \text{AzCl}^3\ \text{liq} - 38^{\text{Cal}},1,$$

il ne faut pas oublier que l'équation réelle est

$$\text{Az}^2\ \text{gaz} + 3\text{Cl}^2\ \text{gaz} = 2\text{AzCl}^3\ \text{gaz} - 2 \times 38^{\text{Cal}},1,$$

laquelle exprime que la formation de deux molécules de chlorure d'azote à partir d'une molécule d'azote et de 3 molécules de chlore absorbe $2 \times 38^{\text{Cal}},1$; ou plus exactement que deux fois l'affinité entre 3 atomes Cl et 1 atome Az est de $2 \times 38^{\text{Cal}},1$ moindre que la somme de celles qui existent entre les atomes de même nature dans 1 mol. d'azote et 3 mol. de chlore libre. Or ces dernières peuvent être très grandes et l'affinité de 3 Cl pour 1 Az être une quantité positive.

En supposant, en effet, que la molécule de chlore soit formée par ses atomes avec dégagement de 30^{Cal} et que celle de l'azote soit constituée avec un dégagement notablement plus grand, en vertu de la stabilité beaucoup plus prononcée qu'indiquent ses propriétés générales, soit $30^{\text{Cal}} + \text{E}$, on aurait pour chaleur d'union d'Az à Cl^3 :

$$\begin{aligned} 2(\text{Az}, \text{Cl}^3) &= (\text{Az}, \text{Az}) + 3(\text{Cl}, \text{Cl}) - 2 \times 38^{\text{Cal}},1, \\ &= (30 + \text{E}) + (3 \times 30) - 2 \times 38^{\text{Cal}},1, \\ &= 2\left(21,9 + \frac{\text{E}}{2}\right). \end{aligned}$$

C'est-à-dire que la formation d'AzCl^3 dégagerait à partir des atomes $21^{\text{Cal}},9 + \frac{\text{E}}{2}$.

Ce calcul, fait avec des nombres hypothétiques, est destiné seulement à rendre palpable que l'union à partir des atomes peut être exothermique dans un corps endothermique à partir des molécules libres.

D'ailleurs, le raisonnement se refuse à admettre que dans une molécule des atomes puissent coexister avec des forces répulsives, ou affinités négatives, et, puisque l'existence des molécules constituées d'atomes permet une explication facile, il est plausible d'admettre les hypothèses précédentes.

Ce qui règlera la stabilité d'un composé endothermique, ce sera à la fois l'intensité des forces attractives et la façon dont les agents extérieurs les modifient; le travail positif qui résultera de la décomposition pourra d'ailleurs intervenir ultérieurement pour accélérer la destruction commencée. Aussi rencontre-t-on des degrés bien divers de stabilité dans les composés endothermiques. Comme dans le chapitre précédent, nous examinerons successivement les divers causes de destruction ou de transformation de ces composés.

Destruction spontanée. — Certains composés se détruisent spontanément dès la température ordinaire avec une vitesse plus ou moins grande : tels sont l'ozone, l'hydrogène arsenié, l'hydrogène antimonié, l'hydrogène telluré; d'autres se décomposent même quelquefois spontanément avec explosion sans cause apparente, comme l'iodure d'azote.

Chaleur. — Il est des composés endothermiques comme les chlorure, iodure et sulfure d'azote, les anhydrides hypochloreux, chloreux et le peroxyde de chlore qu'une élévation de température très minime, moindre que 60° pour quelques-uns, fait détoner violemment. Ces corps sont d'une extrême instabilité, ce qui se comprend très bien si l'on admet pour la reconstitution des molécules par les atomes un dégagement de chaleur très grand; comme ils sont tous formés à partir des molécules avec absorption de chaleur, la décomposition commencée en un point porte les molécules encore intactes à une température assez élevée pour les décomposer à leur tour, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de chauffer toute la masse pour en amener la destruction totale. La présence d'un point en ignition assure également leur décomposition. Le

mécanisme intime de cette décomposition par l'élévation de température a pour cause l'agitation plus violente des atomes dans la molécule, agitation suffisante pour que des atomes de molécules différentes ayant entre eux une force attractive plus grande que celle qu'ils avaient pour les autres atomes de leur propre molécule arrivent assez près les uns des autres, pour se combiner avec un dégagement de chaleur supérieur à celui qui les avait unis à l'atome primitif. Ainsi, d'après le cas du chlorure d'azote, l'attraction d'un atome d'azote pour un atome d'azote, soit $30 + E$, est plus grande que celle de 3 atomes de chlore pour 1 d'azote, soit $21,9 + \frac{E}{2}$, et de plus celle du chlore pour le chlore surpasse peut-être aussi cette dernière quantité; cette double existence d'affinités plus fortes de l'azote pour l'azote et du chlore pour le chlore se concilie parfaitement avec l'instabilité du chlorure d'azote.

D'autres composés, comme l'hydrogène arsénié, exigent pour leur décomposition rapide une élévation de température moindre que le rouge et se scindent facilement en leurs composants; cette décomposition peut même devenir très rapide à la température ordinaire pour l'hydrogène antimonié, lequel se décompose déjà à — 65°, fait en relation avec sa chaleur de formation fortement négative, — $86^{Cal},8$. Enfin, il en est, comme l'hydrogène telluré, l'hydrogène sélénié, dont la décomposition a lieu très lentement à la température ordinaire pour devenir plus active vers 270°, en diminuant ensuite, pour se relever définitivement. Dans ces deux derniers cas, comme avec l'acide iodhydrique on a une décomposition limitée par la réaction inverse susceptible de se produire, il y a dissociation.

D'autres, comme les oxydes d'azote Az^2O, AzO, Az^2O^3, ne donnent pas lieu à une décomposition pure et simple en azote et oxygène; on observe des destructions préalables en oxygène, azote et peroxyde d'azote AzO^2 que nous savons être le plus stable : c'est ainsi que le bioxyde d'azote AzO se scinde à peu près comme sous l'influence de l'étincelle en peroxyde d'azote et azote, $2AzO = Az + AzO^2$...; mais une élévation de température suffisante, le rouge vif, décompose à son tour le peroxyde

en azote et oxygène. On n'atteint la décomposition finale en éléments qu'après des réactions intermédiaires, lesquelles peuvent d'ailleurs être exothermiques.

Ces réactions intermédiaires sont quelquefois très nombreuses et le plus souvent ne mettent en liberté qu'une partie l'un des éléments pendant que les autres s'accumulent dans la molécule, qui devient de plus en plus condensée. A cet égard, l'acétylène offre un exemple des plus intéressants.

Ce gaz chauffé à la température du rouge blanc donne du charbon et de l'hydrogène, cependant d'une façon incomplète, et, en réalité, suivant une série de phénomènes successifs que l'étude de l'action de températures croissantes va préciser.

En effet, au rouge sombre, l'acétylène se condense avec lui-même en donnant de la benzine :

$$3C^2H^2 \text{ gaz} = C^6H^6 \text{ gaz} + 163^{Cal};$$

la benzine peut s'unir à son tour à l'acétylène pour former le styrolène et l'hydrure de naphtaline; ce dernier, par perte de H^2, engendre la naphtaline :

$$C^6H^6 \text{ gaz} + C^2H^2 \text{ gaz} = C^8H^8 \text{ liq (styrolène)} + 71^{Cal},3$$

$$C^6H^6 \text{ gaz} + 2C^2H^2 \text{ gaz} = C^{10}H^8 \text{ liq} + H^2 \text{ gaz} + 100^{Cal},1.$$

D'autre part, la benzine et le styrolène peuvent s'unir pour donner l'acénaphtène $C^{14}H^{10}$:

$$C^6H^6 + C^8H^8 = C^{14}H^{10} + 2H^2.$$

où bien encore, la benzine chauffée seule perdra de l'hydrogène avec formation de carbures très condensés, comme le triphenylène $C^{18}H^{12}$:

$$3C^6H^6 = C^{18}H^{12} + 3H^2.$$

Tous ces corps condensés ne se détruisent à leur tour en charbon et hydrogène qu'à de très hautes températures par de nouvelles pertes progressives d'hydrogène.

Nous voyons donc que le carbure C^2H^2, pauvre en hydrogène, ne se détruit en carbone et hydrogène qu'après une série de métamorphoses, d'abord sans perte, puis avec perte d'hydrogène, lesquelles donnent des composés de plus en plus stables sous l'influence de la chaleur. Ce n'est qu'après ces conden-

sations successives suivies de la formation de goudrons et de bitumes que nous arriverons enfin au carbone. Cet élément nous apparaît ainsi avec un caractère important que les travaux de M. Berthelot ont surtout mis en relief : le carbone pur est un état limite de carbures extrêmement condensés, état que nous pouvons à peine réaliser par l'action des températures les plus élevées ; tel que nous le connaissons à l'état de liberté, le carbone est le terme extrême des condensations moléculaires. Son état actuel est donc aussi éloigné que possible de l'état théorique du véritable élément carbone, conçu comme ramené à la condition d'un gaz parfait, comparable à l'hydrogène.

Nous avons déjà vu que la conception du carbone gazeux conduisait à admettre chez cet élément sous forme solide une chaleur de condensation énorme : les considérations précédentes viennent légitimer les hypothèses mises en avant à propos de la synthèse de l'acétylène.

En résumé, il y a des composés endothermiques instables dès la température ordinaire ; d'autres ne se scindent que sous l'influence d'une température plus élevée, soit directement en leurs éléments, soit en assemblages nouveaux destructibles à leur tour ; d'autres encore ne se scindent que partiellement dans certains intervalles de température et présentent le phénomène de dissociation ; enfin les derniers, comme les composés carbonés, ne fournissent le carbone pur qu'après une série de transformations extrêmement nombreuses dont l'existence atteste l'état de polymérisation de cet élément.

Ébranlement mécanique ; choc, friction, compression brusque. — L'ébranlement mécanique produit la décomposition de quelques composés endothermiques : on ne saurait réellement affirmer que dans tous les cas cet ébranlement agisse par suite de sa transformation en chaleur quand il s'agit de corps tels que le chlorure, l'iodure d'azote, l'or, le mercure et l'argent fulminants que le frôlement le plus léger, tel que celui d'une barbe de plume, fait détoner ; mais dans les autres cas on peut rapporter la cause de la décomposition à l'action calorifique engendrée par cet ébranlement. Dans les cas particuliers qui viennent d'être signalés il serait, au contraire, diffi-

cile de prouver que la friction légère subie par le corps touché a produit une élévation de température égale à celle que nous savons être nécessaire pour leur décomposition explosive. Peut-être s'agit-il de transformations dues à des réactions chimiques ou à des modifications spéciales dont la nature nous est encore inexpliquée.

D'autres corps exigent, en effet, un choc plus énergique et peuvent être maniés sans trop de dangers : tels sont le sulfure d'azote (chal. de form. — $31^{Cal}9$,) et le fulminate de mercure (chal. de form. — $62^{Cal}3$,); le choc du marteau les fait détoner.

Certains gaz endothermiques, comme l'ozone, l'anhydride hypochloreux, le peroxyde de chlore comprimés brusquement, sont décomposés en leurs éléments avec explosion; le mécanisme dans ce cas est absolument identique à celui de la combinaison du gaz tonnant dans un briquet à air; c'est la transformation adiabatique du gaz qui en élève la température au-dessus de la température de décomposition. Une compression brusque, mais très intense, capable de réduire à $\frac{1}{500}$ le volume du gaz, décompose le protoxyde d'azote en azote et oxygène (Berthelot); tandis qu'en évitant tout échauffement, grâce à une compression lente et un refroidissement énergique, on peut liquéfier l'ozone (Hautefeuille et Chappuis).

Enfin nous connaissons divers gaz formés avec absorption de chaleur qui ne détonent ni sous l'influence de l'échauffement progressif, ni sous l'influence d'une compression brusque, telle que celle que l'on exerce au moyen d'un piston; mais qui peuvent détoner par suite de l'éclatement du fulminate de mercure : tels sont l'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote et l'hydrogène arsénié. Le fulminate apparaît comme le seul agent capable d'effectuer le travail préliminaire nécessaire à la résolution instantanée de ces composés en leurs éléments : ainsi se trouve manifestée leur nature endothermique, alors que toutes les autres propriétés faisaient de ces corps des substances d'une stabilité égale, sinon supérieure à celle de beaucoup de composés exothermiques. C'est M. Berthelot qui a découvert ce fait important, et voici les explications qu'il en donne :

La fulminate, en faisant explosion, produit un choc subit, très violent, lequel par son instantanéité même ne porte que sur une certaine couche de molécules gazeuses auxquelles il communique une vitesse énorme. Sous ce choc, l'édifice moléculaire perd sa stabilité relative qu'il devait aux attractions interatomiques sur lesquelles nous avons insisté ; les liaisons intérieures étant rompues, l'édifice primordial s'écroule et la force vive initiale s'accroît à l'instant de toute la chaleur de décomposition du gaz. De là un nouveau choc, sur la couche voisine, qui en produit la décomposition ; les actions destructives se propagent ainsi de proche en proche, avec le même caractère dans un temps extrêmement court jusqu'à la destruction totale du système. C'est grâce à la régénération incessante d'une force vive suffisante par la destruction de la matière décomposable elle-même que la réaction prend cette allure explosive, essentiellement semblable à celle d'un mélange tonnant enflammé.

La stabilité du cyanogène, du bioxyde d'azote, de l'acétylène, ne tient sans doute qu'à l'existence de forces attractives très grandes nécessitant un régime d'ébranlement spécial pour être détruites, ébranlement que le fulminate seul est susceptible de produire. Ce résultat est d'autant plus remarquable, en effet, que l'acétylène comprimé et même liquéfié ne se détruit pas par des chocs violents, comme ceux d'un mouton tombant d'une grande hauteur.

Autres modalités de la décomposition explosive de l'acétylène. — Les expériences précédentes montrent que la cause de la décomposition de l'acétylène réside dans l'accumulation de l'énergie décomposante dans un espace restreint. Quand, dans les autres expériences, la décomposition ne se propage pas, c'est sans doute parce que la chaleur, dégagée trop lentement dans l'espace de décomposition, est absorbée par l'échauffement des molécules voisines sans les porter à la température de décomposition. Mais il n'en est plus de même si on opère sur un gaz comprimé : une pression supérieure à 2 atmosphères suffit pour assurer la propagation explosive de la décomposition et communiquer à l'acétylène les propriétés des mélanges tonnants.

Ainsi, l'ignition d'un fil de platine porté à l'incandescence par un courant électrique décompose instantanément l'acétylène comprimé en carbone solide et hydrogène. MM. Berthelot et Vieille ont fait sur ce point des expériences nombreuses [1]. La décomposition ne dure que quelques centièmes de seconde et est d'autant plus rapide que la pression initiale est plus grande. Cela se conçoit, car dans ces conditions la chaleur développée en un point est d'autant plus grande que la concentration du gaz est plus forte.

Si l'acétylène est liquide, on obtient des résultats du même ordre; la décomposition se fait en quelques millièmes de seconde et peut être effectuée aussi bien par le fil rougi au sein du liquide que dans l'atmosphère gazeuse qui le surmonte. Dans ce dernier cas, l'explosion commencée dans le gaz se transmet au liquide.

Le choc dû à l'explosion d'une amorce de fulminate produit les mêmes phémonènes, mais la chute du récipent ou son écrasement par un mouton ou le choc d'une balle lancée avec une vitesse considérable paraissent inefficaces.

Il y a plus : cette décomposition, de l'acétylène peut aussi s'effectuer sur la dissolution de ce gaz dans l'acétone, si la pression sous laquelle il a été dissous surpasse une dizaine d'atmosphères. Sous cette pression, la décomposition commencée dans l'atmosphère gazeuse peut se transmettre au liquide; au-dessous, la portion gazeuse se décompose seule.

Dans cette décomposition, une réaction secondaire intéressante se produit : le dissolvant prend dans la réaction l'énergie nécessaire à sa décomposition et on n'en retrouve que les produits de destruction, laquelle a lieu sensiblement d'après les équations :

$$C^3H^6O = \frac{1}{2} CO^2 + 2{,}5C + 3H^2 - 19^{Cal},1$$

$$= \frac{1}{2} CO + 2{,}5C + 2{,}5H^2 + \frac{1}{2} H^2O - 23^{Cal},7.$$

C'est là un cas remarquable de réaction d'entraînement produisant une décomposition de l'acétone, c'est-à-dire d'un composé exothermique.

1. *Ann. de chimie et de physique* (t. II, p. 5; t. XIII, p. 6; 1897, 1898).

Dans ces expériences la pression joue le rôle capital. En effet, si comme M. Claude l'a fait récemment, on porte au rouge un fil de platine immergé dans l'acétylène liquide à — 180° ou dans une solution acétonique à 2000 vol., c'est-à-dire dans des conditions où la pression est voisine de 1 atm. la décomposition ne se fait plus [1].

Vibrations sonores. — Contrairement à des expériences antérieures, dues surtout à Abel, M. Berthelot a montré que les vibrations sonores sont inefficaces pour détruire un composé endothermique ou même en hâter la destruction. L'onde sonore, quelle qu'en soit l'acuité, est absolument incapable de communiquer aux molécules la force vive initiale nécessaire à la destruction de tels composés; cette force vive s'épuise donc rapidement par sa transmission aux molécules placées plus loin et l'action est nulle.

Lumière. — Par contre, un certain nombre de substances sont décomposées par les vibrations lumineuses.

Tantôt elle agit rapidement et provoque une décomposition qui s'accélère, comme avec l'anhydride hypochloreux, tantôt, au contraire, elle ne produit qu'une décomposition d'une grande lenteur (plusieurs mois), comme avec le gaz iodhydrique.

Comme pour les phénomènes de combinaisons exothermiques la décomposition est plus ou moins rapide suivant l'intensité de la lumière ou sa nature; elle n'agit également que comme cause excitatrice et non pas en tant qu'énergie, puisque le phénomène est exothermique.

On peut citer encore le sulfure de carbone CS^2 que la lumière décompose très lentement en protosulfure CS et S; mais la grandeur thermique de cette réaction est inconnue.

Agents de contact. — Certains composés comme l'anhydride hypochloreux, le peroxyde de chlore, le chlorure d'azote détonent violemment lorsqu'on les met en contact avec des composés oxydables ou chlorurables, comme le phosphore, l'arsenic, le soufre, l'essence de térébenthine. Ces agents paraissent agir par leur simple présence, car on les retrouve inaltérés; mais cela tient, comme l'a montré Wurtz, à une

1. *C. R. Ac. Sciences*, t. **128**, p. 383, 1899.

action chimique commençante, infime, exothermique, dont la chaleur produite provoque une élévation de température suffisante pour déterminer l'explosion du composé avant qu'il ait eu le temps de continuer à réagir. En effet, dans le cas de l'anhydride hypochloreux mis en présence de soufre, il suffit de prendre le soufre dissous dans du chlorure de soufre refroidi à — 10° pour que les vapeurs de l'anhydride réagissent tranquillement avec formation de chlorure de thionyle :

$$S \text{ sol} + Cl^2O \text{ gaz} = SOCl^2 \text{ gaz} + 56^{Cal}.$$

Électricité. — Nous l'étudierons sous les formes d'étincelle et d'effluve, l'action électrolytique n'ayant pas été jusqu'ici appliquée à aucun composé endothermique.

Étincelle. — L'étincelle produit soit une décomposition totale, soit une décomposition limitée.

La décomposition totale à marche explosive a lieu avec les composés oxygénés du chlore pris à l'état gazeux; elle est simplement progressive, avec marche plus ou moins rapide, avec les hydrogènes sélénié, telluré, arsenié, le cyanogène, mais elle va jusqu'au bout.

La décomposition limitée peut se produire de plusieurs façons : soit en régénérant partiellement les éléments, soit en formant entre ces éléments de nouveaux arrangements, comme avec le protoxyde et le bioxyde d'azote.

L'acétylène, par exemple, donne sous l'influence de l'étincelle un dépôt de charbon qui cesse lorsque le volume de l'hydrogène est septuple de celui de l'acétylène restant :

$$8C^2H^2 = C^2H^2 + 14C + 7H^2.$$

Au delà de cette proportion, l'étincelle ne produit plus que des actions insensibles ; cependant, si les deux pôles entre lesquels jaillit l'étincelle sont placés sur une paroi froide en sorte que l'étincelle lèche cette paroi, on peut provoquer un nouveau dépôt de carbone solide. L'expérience est intéressante en ce sens qu'elle démontre que l'équilibre s'était établi, non pas par cessation de la décomposition, mais parce que la combinaison inverse avait lieu dans les circonstances où le carbone pouvait rester à l'état gazeux et se combiner aussitôt avec l'hydrogène

présent. Cette expérience montre encore la réalité de l'existence de la vapeur de carbone; si celle-ci était invisible quand l'étincelle n'était pas le long de la paroi, c'est parce que, aussitôt formée, elle se trouvait reprise à quelque distance du lieu de sa formation par l'hydrogène avec lequel elle contracte une combinaison exothermique qui régénère l'acétylène. On arrive au même équilibre par l'action de l'arc électrique jaillissant dans une atmosphère d'acétylène.

L'acide cyanhydrique donne lieu à une décomposition intéressante par la complexité de l'équilibre final : il fournit d'abord de l'azote et de l'acétylène; ce dernier donne du carbone et de l'hydrogène; lorsque la dose d'hydrogène est devenue suffisante, le mélange conserve une composition constante; on trouve alors quatre gaz provenant des décompositions partielles et réversibles suivantes :

$$2CAzH = C^2H^2 + Az^2$$
$$C^2H^2 = C^2 + H^2.$$

Le mélange final contient en définitive CAzH, C^2H^2, H^2 et Az^2. Si l'on ne prend que trois de ces gaz et qu'on y fasse passer l'étincelle, le quatrième apparaîtra et interviendra pour consituer entre les quatre gaz présents un équilibre variable avec les proportions relatives de chacun d'eux.

Effluve. — Les actions de l'effluve sont du même ordre qu'avec les composés exothermiques, c'est-à-dire le plus souvent des condensations avec élimination partielle d'un des composants; jamais on n'observe la destruction pure et simple en les éléments constituants. Ainsi l'éthylène C^2H^4 fournit de l'hydrogène H^2 et un liquide $C^{10}H^{16.6}$ qui se rapproche des huiles de vin; le triméthylène et le propylène donnent également des liquides.

CHAPITRE IV

De la dissociation.

Nous avons appris que certains composés, exothermiques ou endothermiques, ne se formaient ou ne se décomposaient que partiellement pendant tout *un intervalle de températures* déterminées : on dit alors de tels composés qu'ils sont dissociés; le mot *dissociation* caractérise l'état des corps qui possèdent la propriété de présenter à certaines températures *une formation et une décomposition qui se limitent réciproquement*. Tels sont les acides sulfhydrique, iodhydrique, tellurhydrique vers 500°, le sulfure de carbone vers 800°, l'eau, l'acide chlorhydrique vers 1500°, l'acétylène à la température de l'arc électrique, etc., etc.; ces corps binaires se décomposent en leurs éléments ou se forment à partir des éléments à ces divers températures. La dissociation peut aussi se produire non plus en les éléments, mais en groupements d'éléments aptes à former le corps composé par leur union ou à se former par sa décomposition; c'est ainsi que le carbonate de chaux CO^3Ca se scinde en chaux CaO et anhydride carbonique CO^2; que le carbamate d'ammoniaque $CO^2Az^2H^6$ se décompose en CO^2 et $2AzH^3$, que le perchlorure de phosphore PCl^5 donne du trichlorure PCl^3 et du chlore Cl^2, le bromure d'amyle tertiaire $C^5H^{11}Br$, de l'amylène C^5H^{10} et de l'acide bromhydrique HBr, etc., certainesc onditions de température étant, nous le répétons, bien déterminées.

Les lois qui régissent les dissociations en éléments ou en groupement d'éléments sont les mêmes (dans des systèmes d'homogénéité comparable), à la condition d'assimiler les groupements aux éléments qui existent dans les dissociations en éléments.

La dissociation et ses lois principales ont été découvertes par H. Sainte-Claire Deville, qui a créé le mot de dissociation pour exprimer cet état particulier des réactions (1).

1. Voir *Leçons sur la dissociation* professées en 1864. (Publiées par la Soc. chimique de Paris, 1866).

Ces lois varient suivant que l'on considère un système homogène, c'est-à-dire un système dans lequel composants et composés affectent le même état physique susceptible d'homogénéité comme les mélanges gazeux ou liquides, ou un système hétérogène dans lequel existent à la fois des solides ou des liquides et des gaz. On ne saurait parler des systèmes homogènes solides, l'état solide ne se prêtant pas à l'homogénéité.

Systèmes homogènes. — 1° *A une température et sous une pression données, le rapport des composants au composé est constant :* c'est ainsi que l'acide iodhydrique chauffé dans l'intervalle de températures où il présente la dissociation est décomposé jusqu'à ce que les éléments iode et hydrogène présentent un rapport déterminé avec l'hydracide encore existant. Toutefois, comme cette décomposition n'est pas instantanée, il faut un certain temps pour arriver à la limite de dissociation, mais une fois ce terme atteint, cette *limite* reste *constante*. Inversement, si l'on chauffe l'iode et l'hydrogène sous la même pression que précédemment et à la même température, on arrive à une même composition du mélange final.

2° *Le rapport varie avec la température*. Ce facteur est le plus important; en général, la température augmente la dose des éléments séparés, de sorte qu'une température suffisamment élevée amène la destruction du composé.

3° Si l'on suit la marche de la dissociation à une pression déterminée, depuis le moment où elle commence jusqu'au moment où elle finit, on constate que *la dose de corps qui se transforme dans un intervalle de température donné croît d'abord lentement, puis plus rapidement, pour diminuer ensuite*, comme le montre la figure 1.

Si l'on voulait calculer pour un degré la dose de corps transformé afin d'exprimer la marche de la transformation, il suffirait de prendre la tangente de la courbe précédente, et l'on verrait que la quantité transformée, d'abord nulle, passe par un maximum au point d'inflexion *a* pour redevenir nulle (fig. 2). B et C sont les limites extrêmes des températures entre lesquelles a lieu la dissociation.

Les lois qui précèdent s'appliquent à l'acide iodhydrique, au

peroxyde d'azote (Az^2O^4 décomposé en $2AzO^2$), au perchlorure de phosphore, au bromhydrate d'amylène, etc. ; bref, aux corps

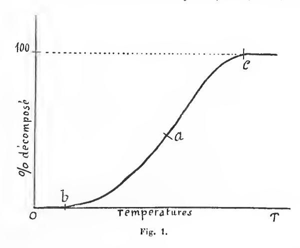


Fig. 1.

qui aux températures considérées, sont gazeux ainsi que leurs constituants.

Systèmes hétérogènes. — Nous n'examinerons que deux cas : *a*, celui où un corps fixe se décompose en un corps solide

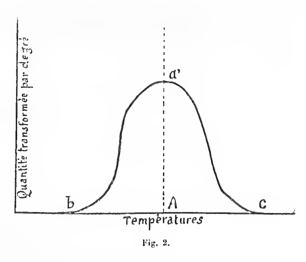


Fig. 2.

fixe et un gaz, et *b*, celui où un gaz se décompose en un solide pouvant devenir liquide et en un gaz.

a. C'est le cas du carbonate de chaux, du chlorure d'argent ammoniacal, de l'hydrure de potassium et d'une foule de corps analogues. Voici les lois qui s'y rapportent :

1° *A une température donnée la pression du gaz dégagé reste fixe.* C'est ainsi que H. Sainte-Claire Deville a montré que le carbonate de chaux porté à 830° se décompose jusqu'à ce que la pression de l'acide carbonique dans l'espace vide qui lui est offert atteigne 85 millimètres. Inversement, de l'anhydride carbonique en quantité au plus suffisante pour former avec la chaux du carbonate de chaux est absorbé par cette chaux jusqu'à ce que sa pression atteigne 85 millimètres. *Cette pression limite donc la décompostion et la combinaison* à 830°, *comme la tension maxima des vapeurs limite* les deux phénomènes physiques de *la vaporisation* des liquides *et* de *la liquéfaction* des vapeurs.

2° *La tension de dissociation croît avec la température.* Nous citerons seulement l'exemple suivant, emprunté à MM. Troost et Hautefeuille, relatif à la dissociation de l'hydrure de sodium, en mettant en regard l'accroissement moyen de la tension de dissociation pour 1°.

Température.	Tens. de diss.	Acc. pour 1°.
330°	28 m/m	1 m/m,4
350	57	2,15
370	100	9,2
390	284	15,7
410	598	15,6
430	910	

On voit ainsi que les tensions de dissociation croissent d'une manière continue, très rapide, et qu'elles peuvent être représentées graphiquement par une courbe semblable à celle des tensions de vapeurs (fig. 3).

b. Ce cas présenté par l'acide sélénhydrique et étudié par M. Ditte[1] est complexe. La tension de dissociation, très faible à la température ordinaire, mais sensible à 150°, croît jusque vers 270°, où elle passe par un maximum, pour décroître ensuite

1. *C. R. Ac. Sc.*, t. **74**, p. 980, 1872.

jusque vers 575°, où elle passe par un minimum, pour augmenter ensuite rapidement.

La dissociation ne saurait être continue comme dans les cas précédents, attendu que jusqu'à 250° le sélénium est

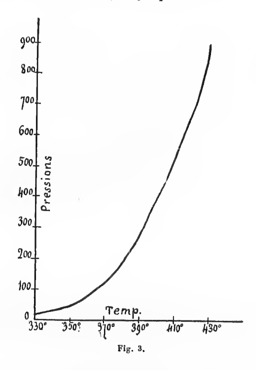


Fig. 3.

solide et que c'est entre le sélénium solide, l'hydrogène et l'hydrogène sélénié gazeux qu'a lieu l'équilibre, tandis qu'au dessus c'est avec le sélénium liquide qu'a lieu le nouvel équilibre ; enfin à mesure que la température s'élève, les vapeurs de sélénium agissent à leur tour pour intervenir dans cet équilibre. L'acide tellurhydrique présente les mêmes phénomènes.

Causes de la dissociation.

Explication par les vitesses de réaction. — Le fait que les équilibres dans les systèmes dissociés ne sont pas atteints instantanément indique l'existence d'une vitesse mesurable.

Mais au lieu de concevoir cette vitesse comme variable et s'exerçant dans un seul sens, il est beaucoup plus logique de se la représenter comme la résultante de deux actions inverses. En effet, puisque l'équilibre peut être atteint soit en partant du composé, soit en partant des composants, il est certain que cet équilibre ne peut résulter ni d'une vitesse unique de décomposition dans le premier cas, ni d'une vitesse unique de combinaison dans le second, lesquelles à une même température varieraient jusqu'à s'annuler.

L'existence indépendante de deux vitesses permet, au contraire, de supposer plus rationnellement que ces vitesses sont constantes et que l'équilibre résulte de la coexistence de deux vitesses contraires. On peut citer à cet égard l'expérience suivante, due à M. Berthelot. On dispose dans un fourneau deux tubes concentriques : dans l'un on fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon placé dans ce tube; dans l'autre, on fait circuler des vapeurs de sulfure de carbone. Or, on constate qu'il se dégage du sulfure de carbone à l'extrémité du premier tube; tandis que le sulfure de carbone est partiellement décomposé dans le second. La synthèse et la décomposition coexistent donc à une même température.

L'équilibre a lieu lorsque la dose de corps formé dans l'unité de temps est égale à celle qui se détruit, d'où résulte un état stationnaire de la masse totale.

Supposons d'abord qu'il s'agisse d'un système homogène : Soient, à la température considérée V_c et V_d les vitesses de combinaison et de décomposition, c'est-à-dire la dose de matière formée ou détruite dans l'unité de temps lorsque la masse à transformer est égale à l'unité. Soit D la fraction de corps décomposé lorsque l'équilibre est atteint; $1 - D$ sera la quantité non décomposée; on aura pour quantité formée pendant l'unité de temps $V_c \times D$ et pour quantité décomposée $V_d(1 - D)$ Au moment de l'équilibre on devra avoir la relation :

$$V_c \times D = V_d(1 - D). \quad (1)$$

Tant que la quantité de substance décomposée sera inférieure d'une quantité e à la quantité D qui caractérise l'équilibre la dose $V_d(1 - D + e)$ qui se décomposera sera supé-

rieure à la dose $V_c(D - e)$ et l'action totale sera une continuation de la décomposition. Si, au contraire, on considère les composants pris comme point de départ et si l'on suppose que la dose $(1 - D)$ formée ne soit pas encore atteinte, soit $(1 - D - e')$, on aura

$$V_c(D + e') > V_d(1 - D - e')$$

et l'équilibre n'aura encore lieu que lorsque e' sera nul.

De l'équation (1) on tire $\frac{V_d}{V_c} = \frac{D}{1 - D} = A$. La constance expérimentale de D implique celle de $\frac{V_d}{V_c}$ et justifie les hypothèses que nous avons faites.

L'expérience montre en outre que D varie avec la température; en général, D augmente; il s'ensuit que le rapport $\frac{V_d}{V_c}$ augmente. Nous ne savons pas, *a priori*, si les deux valeurs V_d et V_c varient toutes deux à la fois en augmentant, mais inégalement, ou bien si l'une reste constante pendant que l'autre augmente ou bien encore si l'une augmente pendant que l'autre diminue; toutefois il y a des raisons de croire que c'est cette dernière hypothèse qui est la vraie; remarquons en effet, que le rapport $\frac{V_d}{V_c}$ passe de 0 à 1 et à ∞ pour les valeurs successives $D = 0$, $1/2$, 1. Il en résulte qu'au commencement V_d est nul et qu'à la fin V_c est également nul, alors qu'au milieu ces deux valeurs sont égales, mais il n'est nullement nécessaire que V_d et V_c deviennent infinis à la fin ou au commencement de la décomposition.

Si le système n'est pas homogène, il faut considérer non pas la masse des corps solides, mais les surfaces qu'ils offrent à l'action chimique. Étudions le cas du carbonate de chaux à une température où il est dissocié. En supposant que V_d soit la vitesse de décomposition de ce carbonate pendant l'unité de temps et par unité de surface, nous aurons, pour une masse présentant une surface S, une décomposition égale à V_d S pendant l'unité de temps. La chaux présentera une surface KS proportionnelle à la première; elle agira, d'autre part, propor-

tionnellement aussi à la quantité d'anhydride carbonique, qui, pendant l'unité de temps, viendra choquer la surface d'absorption; cette dernière quantité est évidemment proportionnelle au nombre de molécules qui passent dans l'unité de section pendant l'unité de temps, c'est-à-dire à la pression p. Si V_c est la quantité de carbonate de chaux qui se formerait pendant l'unité de temps, sur l'unité de surface et pour une pression égale à 1, la dose de carbonate de chaux formée pendant l'unité de temps sera $V_c.\ KS.\ K'p = K_1.\ V_c.\ S.p$, en posant $KK' = K_1$. L'équilibre aura lieu lorsque les deux réactions contraires s'égaleront :

$$V_d.S = K_1.V_c.S.p \text{ ou } \frac{V_d}{K_1 V_c} = p. \qquad (2)$$

Ici donc l'équilibre dû aux actions inverses aura lieu lorsque la pression aura atteint une certaine valeur $\frac{1}{K_1}\frac{V_d}{V_c}$. Si nous admettons comme précédemment qu'à une température donnée les vitesses restent constantes, nous trouverons que lorsque l'équilibre aura lieu la pression restera elle-même constante et sera égale à p.

Il serait facile de voir comme précédemment que lorsque la pression p n'est pas atteinte et est $p - e$, par exemple, on a :

$$V_d.S > K_1 V_c.S(p - e),$$

c'est-à-dire que l'action décomposante l'emporte sur l'action combinante. De même pour toute valeur $p + e'$ supérieure à p on a :

$$V_d S < K_1 V_c.S(p + e').$$

c'est-à-dire que l'action combinante l'emporte sur l'action décomposante. La pression croît ou diminue jusqu'à p suivant qu'elle est d'abord inférieure ou supérieure à p.

Pour des températures différentes V_d et V_c varient; p variera donc. L'expérience montre qu'en général p augmente avec la température; nous pouvons en conclure que $\frac{V_d}{V_c}$ croît, que par conséquent V_d ou croît plus vite que V_c, ou V_c décroît, ou bien V_d et V_c varient en sens inverse.

Le raisonnement précédent se trouverait en défaut, si l'on

venait à introduire dans le système une surface supplémentaire de chaux S_1 ; on aurait, en effet,

$$V_d S = K_1 V_c (S + S_1)\, p' \text{ ou } p' = \frac{V_d}{K_1 V_c} \frac{S}{S + S_1} \qquad (2^{bis});$$

Or, l'expérience montre que la pression p ne varie pas. On pourrait supposer que CO^2 se porte sur la surface S_1 et la recouvre d'une couche de CO^3Ca dont la surface totale serait alors aussi $S + S_1$; mais cette supposition n'est pas autorisée par l'expérience ; le morceau de chaux ne se carbonate pas. Il y a là une contradiction expérimentale que l'on peut d'ailleurs lever facilement par une analyse minutieuse du phénomène.

On conçoit que pour des systèmes plus compliqués, les valeurs V_d et V_c puissent subir des variations avec maximum ou minimum, par exemple si l'un des corps change d'état physique ; c'est le cas du sélénium porté progressivement de 0° à 700°. Mais si les corps conservent des états invariables, on a des résultats analogues à ceux du carbonate de chaux : c'est le cas du chlorure d'argent ammoniacal solide dédoublable en AgCl solide et $3AzH^3$ gaz ; c'est le cas de l'hydrure de potassium solide dédoublable en potassium liquide et hydrogène, etc.

En somme, la question se ramène à la connaissance des vitesses de deux réactions inverses aux diverses températures ; nous ne connaissons pas les valeurs absolues de ces vitesses, mais seulement leur rapport. L'expérience montre, en outre, que ces vitesses ne sont pas des fonctions linéaires de la température, mais des fonctions complexes à allure plus rapide ainsi que l'atteste la forme générale des courbes de dissociation.

Le cas limite est celui où l'une des vitesses devient nulle et par conséquent leur rapport nul ou infini. Cela veut dire qu'au dessous et au dessus des températures de dissociation le composé ou les composants existent seuls.

C'est ainsi que pour l'oxygène et l'hydrogène la vitesse de décomposition V_d est nulle au-dessous de 1000° ; aussi l'eau à cette température existe-t-elle seule, le rapport $\frac{V_d}{V_c}$ étant nul ; nous savons que V est en outre très grand, la combinaison

revêtant une allure très rapide. Au contraire, le perchlorure de phosphore porté au-dessus de 300° est totalement décomposé, la vitesse de combinaison étant nulle, alors que celle de décomposition est très grande. En plus de ces considérations, il n'est pas inutile d'insister sur la variation thermique qui accompagne de telles transformations : lorsque nous portons un système à une température donnée, nous savons d'après ce qui précède que la vitesse des transformations qu'il peut subir possède une valeur bien déterminée : mais si cette transformation dégage de la chaleur, cette chaleur porte les molécules voisines à une température supérieure à celle du milieu générateur de chaleur; il en résulte pour les molécules voisines une vitesse de transformation plus rapide que la vitesse correspondant réellement à la température du milieu considéré; ces molécules agissent à leur tour sur d'autres et en élèvent davantage encore la température, de sorte que la transformation s'accélère au point de paraître instantanée.

Nous pouvons citer des exemples : le mélange tonnant ($H^2 + O$) porté à 600° se transforme en quelques centièmes de secondes en eau; mais il ne faudrait pas supposer que telle est la vitesse de réaction à 600°; cette vitesse correspond à la température qui résulte de la combinaison des premières molécules lesquelles sont portées de 600° à plusieurs milliers de degrés par suite de la chaleur dégagée.

Ainsi donc, si la transformation commence à une température où elle dégage une quantité notable de chaleur, elle peut devenir explosive par ce fait qu'aux vitesses initiales de formation ou de décomposition se substituent des vitesses nouvelles en rapport avec la température nouvelle résultant de cette transformation.

Enfin, beaucoup de corps, comme l'anhydride hypochloreux, l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsenié, etc., n'offrent pas le phénomène de la dissociation : on n'a jamais observé leur formation à aucune température; on peut attribuer ce fait à ce que la vitesse de formation est constamment nulle : on a toujours $V_c = 0$. Mais la valeur de V_d paraît assez variable sans que l'on puisse découvrir de rapport entre sa grandeur et la quantité de cha-

leur résultant de la réaction : ainsi l'anhydride hypochloreux Cl^2O en se décomposant à 60° pour donner $Cl^2 + O$ se détruit avec explosion en dégageant $15^{Cal},1$, tandis que l'hydrogène arsenié, qui dégage $44^{Cal},2$ en se décomposant, a besoin d'un chauffage continu pour être détruit totalement; sa décomposition explosive n'est produite que par le fulminate.

D'une façon générale, tout composé endothermique ne présente pas le phénomène de la dissociation, à moins que par suite de l'élévation de température à laquelle ce phénomène se produit sa formation ne devienne positive : tels sont les cas de l'acétylène à la température de l'arc électrique, du sulfure de carbone au rouge, et sans doute de l'acide iodhydrique à 500°, etc.

Explication de la dissociation par l'existence d'une température fixe au-dessus ou au-dessous de laquelle les molécules se forment ou se détruisent. — Au lieu de supposer que les transformations, décompositions ou combinaisons, se font avec des vitesses variables avec la température, on peut aussi supposer qu'au-dessus d'une température donnée toutes les molécules d'un système se forment ou se détruisent et qu'au-dessous c'est l'inverse, la température des molécules étant définie non par la température moyenne, qui est celle que nous mesurons, mais par leur température réelle, qui, on le sait, s'écarte plus ou moins de la température moyenne. Nous avons dit, à propos de la théorie cinétique des gaz, que ces températures pouvaient être fort variables d'une molécule à l'autre, mais qu'elles étaient astreintes à ce qu'en deçà et au delà de la température moyenne il y eût un nombre égal de molécules présentant le même écart, ce nombre étant d'autant plus grand que cet écart était plus petit (p. 27).

Or, si nous supposons que la combinaison ou la décomposition d'une molécule d'un gaz ait lieu seulement à partir d'une température rigoureusement fixe T, c'est-à-dire à cette température et à toutes les températures supérieures, nous avons les prémisses nécessaires pour expliquer la dissociation.

Soit, en effet, une masse gazeuse dissociable, prise à la température apparente ou moyenne T_1. Soit T la température fixe où les molécules se détruisent ou se forment et $T_1 - t$ et $T_1 + t$

les températures extrêmes des molécules les plus froides et les plus chaudes du gaz. Lorsque nous aurons la température moyenne T_1, il y aura des molécules à $T_1 + t$; or, si cette température $T_1 + t$ atteint la valeur T, le petit nombre de molécules qui la présentera se transformera : la dissociation commencera; nous aurons, en effet, un petit nombre de molécules transformées au milieu du système initial. Élevons la température T_1, le nombre de molécules possédant une température T ou supérieure à T s'accroîtra; la transformation augmentera. Enfin lorsque T_1 se confondra avec T, par raison de

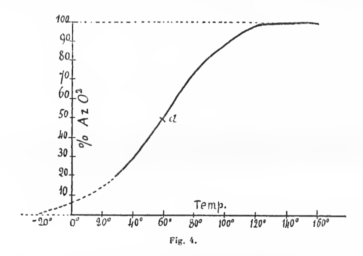


Fig. 4.

symétrie, le nombre de molécules ayant une température supérieure à T sera égal à celui des molécules ayant une température inférieure : la dissociation sera exactement 1/2. Augmentons encore la température; les molécules, au fur et à mesure qu'elles arriveront successivement à la température T, se transformeront, et finalement la transformation sera totale lorsque la température moyenne sera telle que la molécule la plus froide aura au moins la température T. La marche générale de la transformation sera donc très analogue à celle de la courbe de la fig. 2 (p. 81); il suffit d'y supposer que les ordonnées à une température déterminée représentent le nombre de molécules ayant la température T, qui est celle de décomposition ou de combinaison. La température T est elle-même celle qui corres-

pond au moment où 50 p. 100 du produit sont transformés ; c'est la température où le plus grand nombre de molécules possèdent précisément cette température. Il en résulte que cette température T est celle qui correspond au point *a* et par suite au point d'inflexion de la courbe de la fig. 1 ; nous savons aussi que la courbe est symétrique par rapport à *a* ; la température T est donc également éloignée des deux températures extrêmes où commence et finit la dissociation.

Voici un exemple numérique relatif à la décomposition du peroxyde d'azote Az^2O^4 en molécules AzO^2 et la courbe (fig. 4) correspondante.

Température.	Taux de dissociation.	Température.	Taux de dissociation.
26,7	19,96	90,0	84,83
35,4	25,65	101,1	89,23
39,8	29,23	111,3	92,67
49,6	40,04	121,5	96,23
60,2	52,84	135,0	98,69
70,0	65,57	154,0	100
80,6	76,61	183,0	100

De même, l'iode donne par sa dissociation en atomes : $I^2 = I + I$.

Température.	Taux de dissociation.	Température.	Taux de dissociation.
445°	0	1043°	25
682	2,1	1275	50
767	5,8	1390	66
831	9	1470	72,9

D'après ces exemples, en supposant la courbe symétrique on trouverait que la dissociation d'Az^2O^4 commence à — 20° environ pour atteindre 50 p. 100 vers 58° et être terminée vers 140° ; en fait, ce corps est déjà dissocié même dans l'état liquide au-dessous de 0°. Pour l'iode, c'est, au contraire, la fin de la dissociation qui nous échappe : les nombres précédents assignent à la dissociation totale une température voisine de 1900°. On ne peut pousser les expériences aussi loin, mais si l'on diminue la pression on abaisse considérablement la température de dissociation ; F. Meier et Crafts ont ainsi pu observer que sous

la pression de $0^{\text{atm.}}1$ la vapeur d'iode est totalement décomposée en atomes à 1400°.

Les dissociations de la vapeur d'eau, de l'acide chlorhydrique, etc., n'ont pas été mesurées directement, car elles sont si faibles aux plus hautes températures de nos fourneaux que toute expérimentation devient impossible. On n'a jamais atteint pour ces corps la température où la décomposition serait totale. Mais on peut avoir quelques notions sur ce point, comme nous le verrons plus loin.

S'il s'agissait d'un système hétérogène, on pourrait employer des raisonnements du même ordre.

A ce sujet, il suffira de consulter le *Traité de Chimie générale* d'Ostwald, p. 364, pour voir comment cette théorie convenablement interprétée s'adapte aux faits.

Voyons maintenant quelques conséquences de la dissociation dans les combinaisons ou les décompositions qui s'accélèrent au point de devenir presque instantanées, telles que la combustion de l'eau, celle de l'oxyde de carbone, la formation de l'acide chlorhydrique, etc.

Nous avons vu que si toute la chaleur dégagée dans la réaction était employée à échauffer le produit, on aurait à volume constant une élévation de température :

$$t = \frac{Q}{C_v},$$

Q étant la chaleur dégagée et C_v la chaleur spécifique du produit à volume constant. Si la réaction s'effectue à pression constante, soit la pression atmosphérique ; on aura :

$$t = \frac{Q}{C_p} = \frac{Q}{C_v + 2},$$

C_p étant la chaleur spécifique à pression constante [1].

Or si, comme l'a fait Deville, on cherche à se rendre compte de la température développée par la combustion du mélange tonnant ou la formation de l'acide chlorhydrique, on trouve que la température de combustion de l'eau (jugée d'après la chaleur spécifique du platine) atteint seulement 2500° et que la température développée dans la formation de l'acide chlor-

1. On établit facilement en Physique que $C_p = C_v + 2$.

hydrique n'atteint pas celle de la fusion du platine. Cependant si nous considérons la valeur t relative à ces réactions, en supposant que la chaleur spécifique de l'eau gazeuse soit constante et égale à 8,68 à pression constante, nous trouvons pour température développée dans la formation de l'eau :

$$t = \frac{58700}{8,68} = 6762° \text{ à partir de } 100°,$$

et pour la formation de l'acide chlorhydrique dont la chaleur spécifique à pression constante est 6,75 et la chaleur de combinaison 22000^{cal} :

$$t = \frac{22000}{6,75} = 3260° \text{ à partir de } 0°.$$

Ces valeurs sont incontestablement trop fortes. Quelle en est la raison? Deville supposait à juste titre que c'était à cause de la dissociation qu'il venait d'étudier magistralement et rendait compte des faibles températures réellement atteintes en supposant que la combinaison à cette température n'était pas totale, ce qu'il a d'ailleurs prouvé par l'expérience. On peut même calculer la degré de la combinaison par le raisonnement suivant :

Soit x la fraction de vapeur d'eau réellement formée à 2500° ; la quantité de chaleur dégagée est seulement $x \times 58700$; elle a servi à élever la température de l'eau de 100 à 2500°, d'une part, et de $(1 - x)$ du mélange tonnant, d'autre part; la chaleur spécifique de l'eau gazeuse est $c_p = 8,68$, celle de $H^2 + O$, $c'_p = 6,83 + 3,41 = 10,24$.

D'où,

$$2400\,[(1 - x)\,10,24 + x\,8,68] = x . 58700$$

et

$$x = 0,447.$$

Pour le chlore se combinant à l'hydrogène, étant donné que la chaleur de combustion n'élève pas la température au delà de 1800°, on trouverait que la dose de gaz réellement combinés ne dépasse guère les deux tiers. On a en effet, c_p de $Cl = \frac{1}{2}\,8,6$; c_p de $H = \frac{1}{2}\,6,8$ et c_p de $HCl = 6,7$; l'équation analogue à la

précédente devient :

$$1800\,[(1-x)(4,3+3,4)+x.\,6,7]=x.\,22000.$$

D'où

$$x=0,686.$$

Ces résultats acceptables lors des expériences de Deville ne le sont plus aujourd'hui pour deux raisons : 1°, la chaleur spécifique n'est pas constante comme le suppose le raisonnement précédent, mais est, au contraire, très variable et augmente avec la température; 2° la chaleur dégagée décroît avec la température; de sorte que dans notre équation il faut à la fois diminuer Q et augmenter C, ce qui abaisse considérablement la température théorique. Ce n'est donc pas par ΣCt qu'il faut exprimer la chaleur nécessaire pour élever la température des corps échauffés, mais par $\int_{to}^{to+t}\Sigma Cdt$; d'autre part la chaleur dégagée sera non pas xQ, mais une valeur moindre x Q', et l'équation réelle :

$$\int_{to}^{to+t}\Sigma cdt=x\,Q'.$$

Malheureusement, en supprimant les constantes précédentes nous avons accru d'autant les inconnues et compliqué le problème. MM. Berthelot et Vieille l'ont cependant abordé en ce qui concerne les combinaisons à volume constant et ont apporté dans cette question une lumière jusque là inconnue. Nous ne saurions entrer dans le détail des belles expériences exécutées par ces savants, mais nous essaierons d'en faire saisir l'esprit, puisqu'elles expriment la vérité plus que tout ce qui avait été fait auparavant.

Tout d'abord cherchons à exprimer la chaleur spécifique moyenne apparente des systèmes échauffés. Voici de l'oxygène et de l'hydrogène à t_0; nous l'enflammons; la température atteint une température t_0+t à laquelle la combinaison se fait avec équilibre; si q est la chaleur spécifique apparente moyenne entre t_0 et t_0+t, on aura :

$$q=\frac{Q}{t},$$

La quantité q est une quantité complexe qu'on peut se repré-

senter plus facilement en prenant de l'eau à 100°; portons là à 100° + t: nous en élèverons d'abord la température; puis nous en décomposerons progressivement une certaine dose x et nous élèverons au fur et à mesure la température de l'eau restante et de ses produits de décomposition; on reproduit ainsi la température et l'état vrai à 100° + t. Q est la quantité totale de chaleur dépensée dans ces diverses opérations.

Pour établir les bases de leurs déductions relatives aux composés dissociables, MM. Berthelot et Vieille ont d'abord déterminé par une méthode ingénieuse la variation de la chaleur spécifique de gaz indissociables O^2, H^2, Az^2, CO entre 0 et 4400° en les faisant entrer successivement en doses variables dans des systèmes explosifs dégageant la même quantité de chaleur ou des quantités de chaleurs connues; la masse à échauffer étant variable, l'étude des pressions atteintes permet de déterminer comparativement et d'une façon absolue l'étendue de ces variations. Contrairement à ce que l'on admettait auparavant, on trouve que ces gaz ont une chaleur spécifique constante seulement jusqu'à 1600°; au-dessus, on a une variation assez rapide, soit pour chaleur spécifique moyenne :

$$C_{1600}^{4000} = 4{,}75 + 0{,}0016\,(t - 1600),$$

et pour chaleur spécifique vraie $\dfrac{dq}{dt} = 4{,}75 + 0{,}0032\,(t - 1600)$.

De sorte que vers 4000° ces gaz absorbent dans l'intervalle de un degré, 3 fois plus de chaleur qu'au dessous de 1600°. On trouve aussi que pour porter le chlore de 0° à 1800° il faut 3 fois plus de chaleur que pour l'hydrogène, etc. Bien que la façon dont on mesure la température approximative dans ces expériences soit facile à établir, nous nous contenterons de renvoyer aux mémoires de MM. Berthelot et Vieille [1].

La température atteinte dans une réaction, étant établie, on en tire $q = \dfrac{Q}{t}$, c'est-à-dire la chaleur spécifique apparente moyenne du système. En comparant cette chaleur apparente à la chaleur nécessaire pour élever les composants de t, on aura une idée de la dissociation à t sous la pression P développée.

1. *Annales de chimie et de physique*, t. IV, p. 69, 72, 1885.

Soit la vapeur d'eau ; nous trouverions que sa chaleur spécifique apparente élémentaire est à pression constante

$$C_{2000}^{4000} = 16,2 + 0,0038\,(t - 2000).$$

Soit

	Pour H^2O	Pour $H^2 + O$
à 2000°	16,2	9,2 ; excès = 7
3000	20,0	
3500	21,9	
4000	23,8	18,7 ; excès = 5,1

au lieu de 6,65 vers 200°.

On voit ainsi l'accroissement considérable que subit la chaleur spécifique de la vapeur d'eau à ces températures élevées. Or, la chaleur spécifique des constituants est beaucoup moindre, et il est naturel d'attribuer l'excès à deux causes simultanées : 1° le travail de désagrégation propre aux molécules composées et 2° le travail propre de la dissociation. En faisant la part du premier travail d'après les analogies avec certains gaz composés, on obtient la part relative à la dissociation. En comparant cette dernière à la chaleur de formation à la température considérée, on sera fixé sur sa valeur relative. M. Berthelot évalue ainsi à $\frac{1}{12}$ cette grandeur vers 2000° ; à $\frac{1}{7}$ vers 3000°. On voit combien nous sommes loin des chiffres de Deville obtenus, il est vrai, à pression constante.

Si j'ai insisté longuement, trop longuement peut-être, sur ces points, c'est qu'il n'est pas inutile de montrer combien un raisonnement *a priori*, si bien fondé qu'il puisse paraître d'après les analogies, ne mérite vraiment confiance qu'après que l'expérimentation s'est prononcée.

La réalité de la dissociation, bien qu'amoindrie, n'en subsiste pas moins. A la dissociation de la vapeur d'eau se rattachent tous les autres phénomènes de combustion où cette vapeur prend naissance. Ils nous montrent que les températures excessives que nous pourrions prévoir sont bien loin d'être atteintes.

Enfin, un dernier cas à étudier se présente quand il s'agit de dissociations à températures élevées, où les molécules elles-mêmes peuvent se scinder. Nous avons vu que la molécule de

chlore se détruisait dès 1000°; il est évident que si nous dissocions de l'acide chlorhydrique au dessus de cette température, nous n'aurons pas la réaction $2HCl = H^2 + Cl^2$, mais $2HCl = H^2 + Cl + Cl$. Dans ce cas, l'acide chlorhydrique aussi bien que le chlore échappe aux lois de Mariotte et Gay-Lussac.

N'en pourrait-il pas être de même pour la vapeur d'eau? Nous avons vu, en effet, que ses constituants avaient à haute température une chaleur spécifique croissante. A quelle sorte de travaux répond cet accroissement? On ne saurait affirmer que c'est à une dislocation des molécules d'hydrogène et d'oxygène en atomes; en effet, beaucoup de gaz composés, comme l'anhydride carbonique, le protoxyde d'azote, présentent dès les températures accessibles aux mesures un accroissement de chaleur spécifique considérable que l'on ne peut reporter sur une dissociation qui n'existe pas. C'est qu'il s'effectue dès cette température des travaux particuliers dans la molécule, travaux qui ne constituent pas encore la décomposition proprement dite, mais qui la précèdent, travaux comparables à l'allongement d'un fil soumis à des efforts de traction croissants. De semblables phénomènes qui n'intéressent que les atomes dans la molécule peuvent évidemment se passer dans les molécules d'hydrogène, d'azote et d'oxygène à haute température, mais nous ne saurions en aucune façon distinguer le moment où la molécule se détruirait, puisque ces corps sont les types auxquels nous rapportons toutes nos comparaisons et sur les propriétés desquels nous nous appuyons pour établir nos raisonnements.

A ces travaux spéciaux, qui ne sont pas la dissociation ou la décomposition, mais qui en sont évidemment les prodromes, M. Berthelot donne le nom de *désagrégation.*

Tels sont les points que nous voulions rappeler à propos de la dissociation. Si à des températures suffisamment basses, il nous est facile d'en saisir les phases et les lois, nous voyons combien le problème se complique lorsque nous abordons les températures très élevées, d'une part, à cause des difficultés expérimentales, d'autre part, lorsque ces difficultés sont surmontées à cause des variations inattendues que subissent les propriétés des corps considérées auparavant comme constantes,

variations auxquelles n'échappent même pas les gaz les plus parfaits pris comme types par les physiciens et auxquels on a l'habitude de rapporter toutes les comparaisons.

CHAPITRE V

De la possibilité des réactions.

Nous avons vu, à propos des réactions indirectes permettant de préparer un composé endothermique ou exothermique, que cette préparation se trouvait subordonnée à la possibilité des réactions envisagées et nous avions indiqué grossièrement que cette possibilité était liée à l'existence d'un travail positif des affinités chimiques.

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il existait des réactions limitées et réversibles. L'existence de ces dernières réactions peut servir de point de départ aux théories thermodynamiques relatives à la possibilité des réactions.

La Thermodynamique enseigne que lorsqu'un système parcourt une série de transformations réversibles pour revenir à l'état initial, la somme des chaleurs fournies au système divisées par les températures absolues auxquelles ces chaleurs sont fournies, est nulle

$$\frac{dq_1}{T_1} + \frac{dq_2}{T_2} + \frac{dq_3}{T_3} + \ldots = \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Dans cette expression, dQ est tantôt positif, tantôt négatif, c'est-à-dire que tantôt on fournit de la chaleur au système, tantôt ce système en rend.

Si le cycle réversible est parcouru seulement du point initial A au point final B au lieu de revenir au point A on a (fig. 5) :

$$\int_{A}^{B} {}_{M} \frac{dQ}{T} + \int_{B}^{A} {}_{N} \frac{dQ}{T} = 0,$$

ou :

$$\int_{A}^{B} {}_{M} \frac{dQ}{T} = \int_{A}^{B} {}_{N} \frac{dQ}{T}.$$

On voit ainsi que sur un chemin réversible la valeur $\int \frac{dQ}{T}$

pour aller du point A au point B est indépendante de la marche suivie. On peut donc écrire $\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B dS = S_B - S_A$, S étant une fonction spéciale, l'*entropie*; on voit que S prend une

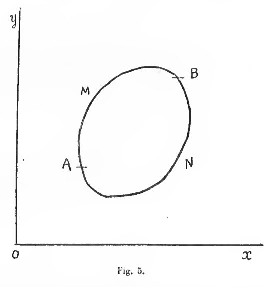


Fig. 5.

valeur identique que l'on aille du point A au point B par M ou N, ou tout autre chemin réversible. On peut donc écrire :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + (S_A - S_B) = 0 \qquad (1)$$

Lorsque la transformation n'est pas réversible, on a $\int \frac{dQ}{T} < 0$, étendu à tout le cycle. Supposons donc qu'une transformation non réversible amène le système A au système B et que le retour du système B au système A puisse être effectué d'une façon réversible; nous aurons pour le cycle entier (fig. 6) :

$$\int_{A}^{B}{}_{M_1} \frac{dQ}{T} + \int_{B}^{A}{}_{N'} \frac{dQ}{T} < 0;$$

et comme :

$$\int_{B}^{A}{}_{N'} \frac{dQ}{T} = S_A - S_B,$$

$$\int_{A}^{B}{}_{M_1} \frac{dQ}{T} + S_A - S_B < 0. \qquad (2)$$

Lorsqu'il s'agit d'une réaction chimique non réversible qui fait passer un système de l'état A à l'état B, il n'y a qu'à tenir compte de ce fait que la chaleur Q dégagée par la réaction

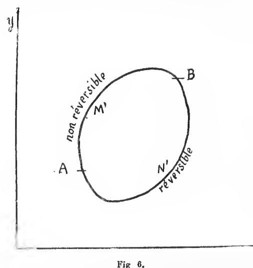


Fig 6.

constitue de la chaleur rendue par le système et qu'elle doit être introduite avec le signe contraire.

Nous aurons donc :

I. — Pour une réaction réversible :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} - (S_A - S_B) = 0; \qquad (3)$$

II. — Pour une réaction non réversible :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} - (S_A - S_B) > 0. \qquad (4)$$

Si les réactions sont effectuées à température constante, on aura :

$$Q_T - T(S_A - S_B) = 0 \qquad (2^{bis})$$

$$Q_T - T(S_A - S_B) = P > 0. \qquad (3^{bis})$$

Telles sont les équations fondamentales de la mécanique chimique d'après la Thermodynamique. Remarquons qu'elles exigent la connaissance des entropies du système initial et du système final, ou plus exactement la connaissance de la différence des entropies.

On donne à la grandeur Q_T chaleur dégagée par la réaction à T, le nom de *chaleur brute*; à la différence $S_A - S_B$ celui de *perte d'entropie*; à son produit par la température, $T(S_A - S_B)$, celui de *chaleur compensée*, et enfin à la différence P entre la chaleur brute et la chaleur compensée le nom de *chaleur non compensée.* P, c'est en quelque sorte la chaleur utilisable résultant de la réaction accomplie dans le sens des affinités; c'est encore la portion de Q, faisant fonctionner une machine parfaite, qui serait totalement transformable en travail.

Inversement, quand nous aurons $P > 0$, la réaction considérée ne sera pas réversible et se fera dans *un seul sens* à la température T. La prévision de la possibilité d'une réaction se ramène à la connaissance du signe de P.

Si Q est très grand et si la température T n'est pas très élevée, on aura sûrement $P > 0$, en sorte que la prévision de la possibilité de la réaction se liera assez étroitement au signe de la chaleur brute Q_T.

Telles sont les décompositions du chlorure d'azote à la température ordinaire, les déplacements réciproques des métaux, des oxydes, des acides dans beaucoup de sels, les combinaisons explosives qui sont très exothermiques et pour lesquelles la température où la réaction serait réversible est très élevée, si elle existe.

Mais si la température de la réaction est de plusieurs milliers de degrés, une réaction accomplie dans un seul sens à la température ordinaire pourra devenir réversible : tel est le cas de l'acétylène, qui se forme ou se détruit à 3000°, alors qu'à l'état de gaz comprimé ou de liquide il est simplement détruit par une étincelle à la température ordinaire. Cela résulte de ce que le facteur $T(S_A - S_B)$ prend une valeur considérable : nous avons vu comment un raisonnement plus réel nous avait permis d'expliquer la formation de l'acétylène, en nous appuyant sur des faits pour ainsi dire. Telle est encore la formation de l'eau au-dessus de 2000°, etc.

Par contre, d'autres gaz endothermiques, comme le bioxyde d'azote ou le protoxyde ne peuvent être que décomposés sans qu'on ait jamais réussi à les former à aucune température. Jamais la réversibilité n'a pu être réalisée.

Dans l'immense majorité des cas, le calcul de $S_A - S_B$ est impossible, soit que nous ne connaissions pas la réaction réversible qui permette de le déterminer ; ou bien si nous connaissons la température à laquelle cette réaction existe, nous sommes incapables de mesurer la quantité de chaleur qu'elle dégage. On ne peut guère connaître cette valeur que dans les réactions réversibles vers la température ordinaire ; M. Matignon a observé récemment, à propos des combinaisons ammoniacales de certains sels, certaines relations fort intéressantes [1].

On peut se rendre compte de la variation des pertes d'entropie entre deux températures T_0 et T_1. Si S_A, S_{A_1}, S_B, S_{B_1} sont les valeurs qu'acquièrent les entropies des systèmes A et B aux températures T_0 et T_1 on a :

$$S_{A_1} = S_A + \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} \quad \text{et} \quad S_{B_1} = S_B + \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ'}{T} ;$$

ou :

$$S_{A_1} - S_{B_1} = S_A - S_B + \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ - dQ'}{T}.$$

De sorte que si nous supposons une température T_0 telle qu'au-dessous les entropies ne varient plus, la différence à partir de cette température, sera :

$$S_{A_1} - S_{B_1} = C + \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ - dQ'}{T}.$$

Si l'on suppose C nul au voisinage du zéro absolu, $S_{A_1} - S_{B_1}$ devient $\int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ - dQ'}{T}$. D'autre part, à la température T_1 la valeur Q_{T_1} en fonction de Q_{T_0} serait (d'après l'équation $Q_{T_1} = Q_{T_0} + U - V$; p. 12)

$$Q_{T_1} = Q_T + \int_{T_0}^{T_1} (dQ - dQ') \tag{5}$$

et celle de P_1 :

$$P_1 = Q_{T_1} - T_1 (S_{A_1} - S_{B_1}) = Q_0 + \int_{T_0}^{T_1} (dQ - dQ') - T_1 \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ - dQ_T}{T} \tag{6}$$

En particulier si l'on opère précisément à la température T_0, où la différence des entropies est nulle, on a $P = Q_{T_0}$, c'est-

(1) *C. R. Ac. Sc.*, t. **128**, p. 103, 18.9.

à-dire qu'alors, la chaleur non compensée se confond avec la chaleur brute dégagée dans la réaction.

L'équation (5) traduit le principe du travail maximum. D'après M. Berthelot, il faut que la valeur Q_{T_0} soit positive pour que la réaction ait lieu :

$$Q_{T_0} = Q_{T_1} - \int_{T_0}^{T_1} (dQ - dQ') > 0. \qquad (5^{bis})$$

Or, pour établir la grandeur de cette valeur, M. Berthelot suppose que c'est au zéro absolu qu'il convient de rapporter les comparaisons relatives à la possibilité des réactions. A cette température, il est vraisemblable que tous les corps sont solides; comme d'autre part dans les corps solides la chaleur spécifique des composants d'un système est très sensiblement égale à celle des composés (loi de Vœstyn) qui résultent de sa transformation, il s'ensuit que nous pouvons aussi prendre pour Q_{T_0} toute valeur établie pour des *systèmes* entièrement *solides*.

M. Berthelot appelle la quantité Q_{T_0} la *chaleur chimique* dégagée dans la réaction; T_0 représente ici le o absolu, mais Q_{T_0} ne varie guère tant que tout est solide. Quand nous faisons une réaction à une température T_1, il convient donc pour établir la possibilité de la réaction d'après le principe du travail maximum de défalquer la grandeur $\int_{T_0}^{T_1}(dQ - dQ')$ de la chaleur Q_{T_1} dégagée. Le terme $\int_{T_0}^{T_1}(dQ - dQ')$ comprend, comme nous l'avons vu à propos de la variation de la chaleur de combinaison avec la température toutes les perturbations introduites par les variations des chaleurs spécifiques et les changements d'état, c'est-à-dire le terme U — V, à partir de la température T_0 prise comme base pour définir la *chaleur chimique*.

Enfin, M. Berthelot a insisté sur ce point qu'il est absolument indispensable de tenir compte dans tous ces calculs des corps réellement existants et de faire intervenir dans les réactions où entrent des corps dissociables les éléments de la portion dissociée comme si leur union n'avait pas dégagé de chaleur; suivant les circonstances et la nature des nouveaux

composés qui pourront ou être dissociables eux-mêmes ou non, nous savons que cette dissociation de l'élément initial pourra ou s'arrêter à un certain terme ou devenir totale; dans ce dernier cas, le composé initial dissociable devra être en entier considéré comme résultant de la juxtaposition de ses éléments sans qu'on ait à tenir compte de la chaleur dégagée par leur union.

Voici un exemple montrant la nécessité de tenir compte des composés existant réellement : c'est la réaction que peut exercer la potasse plus ou moins concentrée sur le chlorure d'argent solide. Dans une solution diluée nous avons à faire intervenir un hydrate de potasse KOH, $2H^2O$ formé à partir de KOH sol + $2H^2O$ sol avec dégagement de $12^{Cal},8$; tandis que la solution saturée de potasse contient, en outre, un hydrate KOH, H^2O formé seulement avec dégagement de $7^{Cal},6$.

D'autre part, nous avons pour chaleurs de formation à l'état solide :

AgCl, 29^{Cal} ; KOH, $104^{Cal},6$; H^2O, $70^{Cal},4$; KCl $105^{Cal},7$; Ag^2O, 7^{Cal}

La réaction

$$2AgCl \text{ sol.} + 2KOH, H^2O \text{ sol.} = Ag^2O \text{ sol.} + 3H^2O \text{ sol.} + 2KCl \text{ sol.}$$

dégage

$$7 + 211,2 + 211,4 - [58 + 209,2 + 15,2 + 140,8] = 6^{Cal},4$$

tandis que la réaction :

$$2AgCl \text{ sol.} + 2KOH, 2H^2O \text{ sol.} = Ag^2O \text{ sol.} + 5H^2O \text{ sol.} + 2KCl \text{ sol.}$$

absorbe

$$7 + 352,0 + 211,4 - [58 + 209,2 + 25,6 + 281,6] = -4^{Cal}.$$

Aussi, la potasse concentrée précipite-t-elle l'oxyde d'argent du chlorure d'argent, tandis que l'oxyde d'argent déplace la potasse du chlorure de potassium dilué. On voit ainsi qu'après avoir ramené tous les systèmes à l'état solide, il faut encore tenir compte des composés qui existent réellement dans les conditions expérimentales où l'on s'est placé.

Voici un second exemple où la dissociation intervient : c'est la préparation du potassium par le procédé de Thénard et

Gay-Lussac; la réaction rapportée à la température ordinaire où tout est solide,

$$4KOH + 3Fe = Fe^3O^4 + 4K + 2H^2,$$

absorbe $74^{Cal},1$. Or Deville a montré le mécanisme exact de cette réaction : la potasse à la température excessive de l'opération se scinde en $K + O + H$; ce sont donc ces corps qui agissent sur le fer. A la température où l'on opère, le fer peut se changer au contact de l'oxygène en oxyde magnétique Fe^3O^4 absolument stable, non volatil, lequel ne pourra être décomposé par les vapeurs de potassium que par les points de contact et seulement dans les parties plus froides où la température devient compatible avec l'existence de la potasse qui sera régénérée. Si l'on opère rapidement en mettant beaucoup de potasse, l'hydrogène formé en même temps pourra donc entraîner les vapeurs de potassium.

Ce n'est pas ici le lieu d'insister sur les nombreuses vérifications que chaque jour apporte à ce principe appliqué avec la rigueur que M. Berthelot a recommandée.

Examinons très succinctement les différences qui existent la quantité Q_{T_0} chaleur chimique et la quantité P_1 chaleur non compensée. D'après l'équation (6),

$$P_1 = Q_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} (dQ - dQ') - T_1 \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ - dQ'}{T}$$

S'il n'y a pas de changements d'état, chacun des termes dQ est de la forme cdt et si c est une constante on a :

$$P_1 = Q_{T0} + (c - c')[T_1 - T_0] - T_1 (c - c') \operatorname{Log} \frac{T_1}{T_0}$$
$$= Q_{T0} + (c - c')\left[(T_1 - T_0) - T_1 \operatorname{Log} \frac{T_1}{T_0}\right]$$

Tant que les chaleurs spécifiques c des composants et c' des composés ne varieront pas beaucoup et que la température T sera peu élevée, la différence P se rapprochera très près de la chaleur chimique Q_{T_0} calculée comme précédemment (5bis) et les conclusions seront du même ordre. Cela sera presque toujours vrai tant que l'on sera éloigné des conditions de dissociation. D'ailleurs, on se trouve bien vite arrêté dans la voie des déductions sur ce qui se passe à température élevée

à cause de notre ignorance des valeurs que prennent les chaleurs spécifiques.

S'il y a des changements d'état, il faut les introduire dans l'équation (6). Remarquons seulement, s'il s'agit d'une volatilisation opérée à T_n que, d'après Trouton, on a $\frac{W}{T_n} = \alpha = \text{const.}$ pour les corps de nature analogue, W étant la chaleur moléculaire de volatilisation; s'il y a un nombre égal de molécules volatilisées de part et d'autre, la différence $\frac{dQ - dQ'}{T}$ qui exprime la variation d'entropie introduite par ces volatilisations est nulle, de sorte que P n'est pas influencé par ces changements d'états; il n'y a pas à en tenir compte dans la différence

$$Q_{T_1} - T_1 (S_{A_1} - S_{B_1}) = P_1$$

Nous retrouvons ainsi une conséquence que M. Berthelot avait indiquée dans l'application du principe du travail maximum en recommandant de faire les déductions relatives à ce principe en employant des équations chimiques comportant des *états correspondants;* c'est-à-dire, de part et d'autre, un nombre égal de termes pris sous le même état physique.

Les chaleurs de fusion et les chaleurs spécifiques moléculaires paraissent porter la trace de lois analogues à celle de Trouton, d'où il suit que, pour des états correspondants, les différences d'entropie ne sont jamais bien considérables et n'introduisent pas dans les prévisions des quantités susceptibles de fausser les déductions tirées du principe du travail maximum. Si, d'autre part, nous considérons que notre température ordinaire terrestre s'éloigne bien peu du zéro absolu, nous pourrons considérer la plupart des réactions effectuées à la température ordinaire comme pouvant se plier au principe du travail maximum lequel, à basse température, se confond avec les lois thermodynamiques.

Quand toute donnée nous manque pour prévoir ce qui se passe à une température T_1 alors que nous savons ce qui se passe à T, il est possible de recourir à une notion plus palpable que les précédentes : c'est à l'extension aux réactions chimiques des lois qui régissent les phénomènes physiques,

extension surtout applicable aux cas des réactions prises dans la zone de réversibilité.

M. Le Châtelier, qui s'est étendu sur cette notion, applique aux phénomènes chimiques la *loi d'opposition de la réaction à l'action.*

C'est un fait général, en Physique, que toute élévation de température produit le phénomène physique qui absorbe de la chaleur et *vice versâ*; ainsi, le refroidissement d'une vapeur en provoque la condensation qui dégage de la chaleur, tandis que l'échauffement du liquide provoque la formation de vapeurs, phénomène qui absorbe de la chaleur, etc.

De même, dans une masse de carbonate de chaux portée à la température où la dissociation se manifeste, une élévation de température décomposera une nouvelle fraction de carbonate, phénomène qui absorbe de la chaleur; le refroidissement formerait au contraire du carbonate de chaux, phénomène exothermique; l'ozone formé avec absorption de chaleur se produira si on élève suffisamment la température, etc.

Au lieu de considérer le phénomène au seul point de vue de températures variables, nous pourrions examiner l'influence de la pression à température constante. La loi précédente indiquera que toute augmentation de pression produira le phénomène qui diminue cette pression (diminution de volume). C'est ainsi, en effet, que le perchlorure de phosphore qui se dissocie avec augmentation de volume $PCl^5 = PCl^3 + Cl^2$, se dissocie moins, toutes choses égales d'ailleurs, si la pression augmente; l'augmentation de pression provoque le phénomène opposé, ici une diminution de pression, c'est-à-dire une combinaison plus grande. De même, l'iode, à haute température, double de volume $[I^2 = I + I]$; aussi une diminution de pression peut-elle abaisser considérablement la température de la dissociation totale, phénomène qui augmente la pression; c'est que nous avons signalé (p. 91). Si la combinaison se fait sans changement de volume ou si la réaction dégage peu de chaleur, l'influence de la pression et de la température se feront beaucoup moins sentir : tel est le cas de l'acide iodhydrique $[2HI = I^2 + H^2]$ formé avec conservation du volume et dégagement faible de chaleur; M. Lemoine a constaté que

pour des pressions variant de 0^{atm}, 2 à 4^{atm}, 5, la dose de HI libre ne variait que de 0,71 à 0,76 ; l'influence de la température est également peu considérable.

On pourrait multiplier les exemples ; on y verrait toujours un antagonisme très net entre la nature de la réaction chimique primordiale et les modifications qu'elle peut subir par des actions extérieures.

Les considérations précédentes ne règlent que la *possibilité des réactions*, mais aucune ne saurait nous renseigner sur la *nécessité* des réactions : par le fait qu'une réaction est possible, il n'est pas fatal que cette réaction s'accomplisse. C'est là une distinction sur laquelle nous avons insisté ; elle caractérise dans beaucoup de cas le phénomène chimique par la nécessité de travaux préliminaires, mais elle n'en constitue pas cependant un caractère absolu : beaucoup de phénomènes physiques qui devraient se produire, peuvent également ne pas se produire ; tels sont les retards d'ébullition, les surfusions, les sursaturations, etc., tous phénomènes qui exigent des interventions particulières pour cesser, par exemple la présence d'une bulle gazeuse, l'introduction d'un corps solide, le frottement, etc.

Nous voici au terme de l'exposition des faits que nous désirions présenter au sujet des composés endothermiques et exothermiques. En parcourant rapidement les connaissances acquises sur ce sujet, nous avons d'abord vu l'heureux concours que les théories modernes qui sont à la base de la Chimie et de la Physique peuvent apporter à l'explication des faits, qu'il s'agisse d'interpréter la cause de la nécessité des travaux préliminaires pour former un composé exothermique ou pour détruire un composé endothermique, ou bien encore que l'on veuille se rendre compte de la possibilité d'existence de composés de cette dernière catégorie. La formation spontanée de certains corps, la destruction spontanée ou la transformation de certains autres par dédoublement ou isomérisation montrent d'une façon formelle que la matière

possède dans les particules infimes que nous nommons molécules des mouvements intimes manifestés par des réactions chimiques.

La dissociation a montré que les réactions pouvaient différer par la vitesse avec laquelle elles s'effectuent; son étude a surtout permis de faire entre les phénomènes physiques et chimiques des rapprochements qui servent de base aux théories relatives à la possibilité des réactions. Enfin, cette dernière étude a montré combien peu s'éloignaient les prévisions théoriques que l'on en déduit des prévisions tirées du principe du travail maximum, principe avant tout expérimental, et qui donne toujours des résultats conformes à la vérité quand on l'applique avec discernement.

Il y a un point cependant qui sépare les phénomènes physiques et chimiques, du moins tels que nous sommes portés à les envisager à la température ordinaire : c'est la *discontinuité* des phénomènes chimiques. Par ceci, il faut entendre que les composés chimiques ne possèdent pas à chaque température une dissociation plus ou moins profonde susceptible de varier avec cette température, mais qu'il existe pour chacun d'eux une *limite absolue* à laquelle dans des conditions données, ces composés commencent à se combiner ou à se décomposer.

Cette discontinuité apparaît dans la majorité des combinaisons avec autant de netteté que la loi des proportions définies qui permet de distinguer les combinaisons des mélanges. Au même titre que la loi des proportions définies, la discontinuité est la caractéristique du phénomène chimique[1].

Nous avons d'ailleurs vu comment l'hypothèse d'une discontinuité absolue entre la combinaison et la décomposition permettait de se rendre compte de la marche d'une dissociation avec la température, en s'appuyant sur la théorie cinétique des gaz; cette interprétation fait cesser même l'*apparence de continuité* que l'on observe dans la dissociation; mais il ne nous appartient pas de discuter davantage ici cette importante question.

(1) *Ann. de chimie et de physique*, t. 3, p. 378, 6e série.

Après avoir ainsi examiné les formes de l'action chimique, il nous resterait à en définir l'essence : d'où vient l'énergie qui existe dans l'hydrogène opposé au chlore? quelle part prennent respectivement chacun de ces éléments à la manifestation calorifique qui accompagne leur union? existe-t-il dans chacun d'eux, isolé, une énergie propre dont une portion toujours identique se dépense au moment même de la combinaison?

Si l'on reprend l'hypothèse de la matérialité du calorique accompagnant les éléments libres, on pourra supposer qu'au moment de la combinaison le rapprochement des molécules élémentaires donnera lieu à une perte de calorique, qui sera l'origine de la chaleur dégagée; ce calorique pourra provenir en proportion déterminée de chacun des constituants du composé formé. Si on suppose les éléments chargés, non plus de calorique, mais d'électricité, un phénomène électrique se substituera au phénomène calorifique. D'après cela, chaque élément, outre sa masse pondérale, posséderait ainsi une énergie déterminée.

Cette hypothèse force à admettre qu'au zéro absolu les corps possèdent encore une énergie propre, une sorte de réserve de chaleur considérable. Ainsi, le chlore et l'hydrogène en s'unissant au zéro absolu dégagent, d'après les considérations basées sur les chaleurs spécifiques, à peu près la même quantité de chaleur qu'à la température ordinaire. Ensemble, ils auraient donc encore au zéro absolu une réserve d'énergie égale à 22 000^{cal}.

On pourrait ainsi assigner aux éléments pris deux à deux des limites maximum de réserve d'énergie en étendant les comparaisons aux autres éléments. Mais ici se présente une objection : quelle serait la réserve d'énergie dans les composants du bioxyde d'azote, lequel est formé par l'azote et l'oxygène, avec une *absorption* de 21 600^{cal} ? Nous ne concevons guère une réserve d'énergie négative.

Tels sont les points que M. Berthelot développe dans sa *Thermochimie* (t. I, p. 199) et voici sa réponse :

« L'ordre de considérations précédentes repose sur une notion abandonnée en Mécanique, à savoir que l'énergie

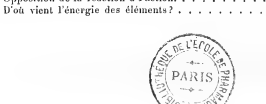
immanente dans un système y préexiste sous forme matérielle, dans l'état initial des composants *isolés*. En réalité, l'énergie mise en jeu dans une transformation représente la somme des travaux accomplis depuis l'état initial jusqu'à l'état final du système formé par l'*ensemble* des composants. Or, ces travaux ne sont pas assimilables à une masse matérielle : ils ne préexistent pas plus dans les composants isolés que le travail accompli par une chute d'une certaine masse d'eau, tombant d'une certaine hauteur ne préexistait sous forme matérielle dans le bief renfermant cette masse d'eau immobile. Ce travail a été créé tout entier dans le cours de la transformation, et par le fait même du mouvement. De même, la chaleur dégagée par l'union du chlore et de l'hydrogène est engendrée dans l'acte qui précipite les molécules de chlore sur celles de l'hydrogène; mais elle ne préexistait pas dans ces éléments isolés. »

« Ainsi, s'il est incontestable que chaque élément intervient dans les phénomènes chimiques avec une masse pondérable déterminée (poids atomique), par contre on ne saurait admettre que l'énergie totale dépensée dans la réunion de deux éléments préexistait au sein de chacun d'eux séparément et qu'elle puisse y être définie par une constante comparable à son poids. En réalité, la notion même de l'énergie chimique est définie par le passage de l'ensemble de ces deux éléments, depuis un certain état initial jusqu'à un certain état final. »

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE IV

CHAPITRE V



Coulommiers. — Imp. Paul BRODARD. — 206-99.